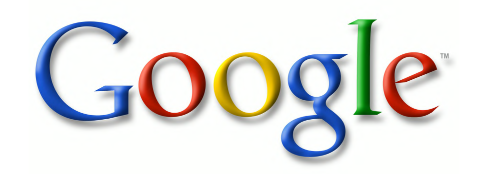
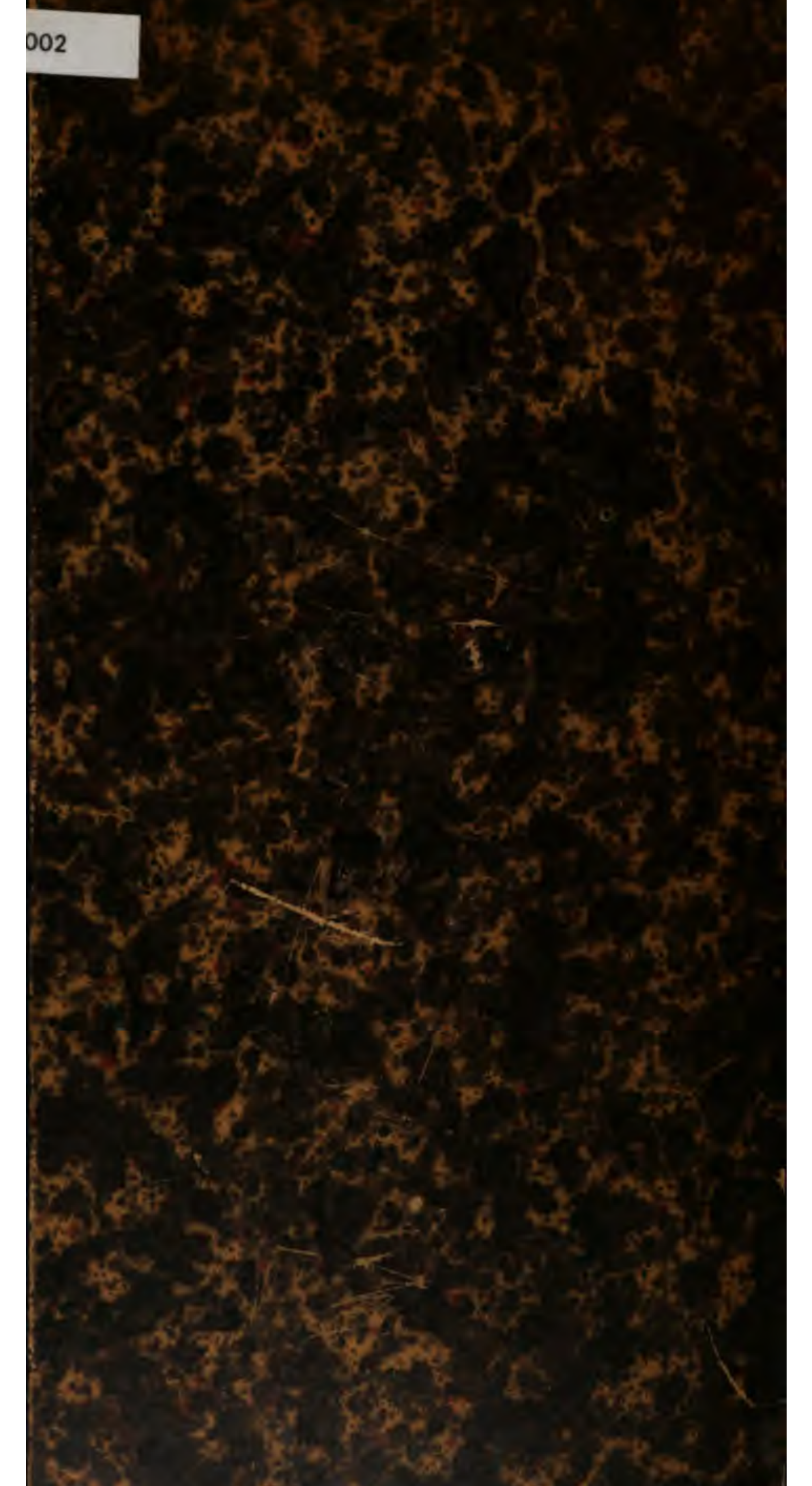
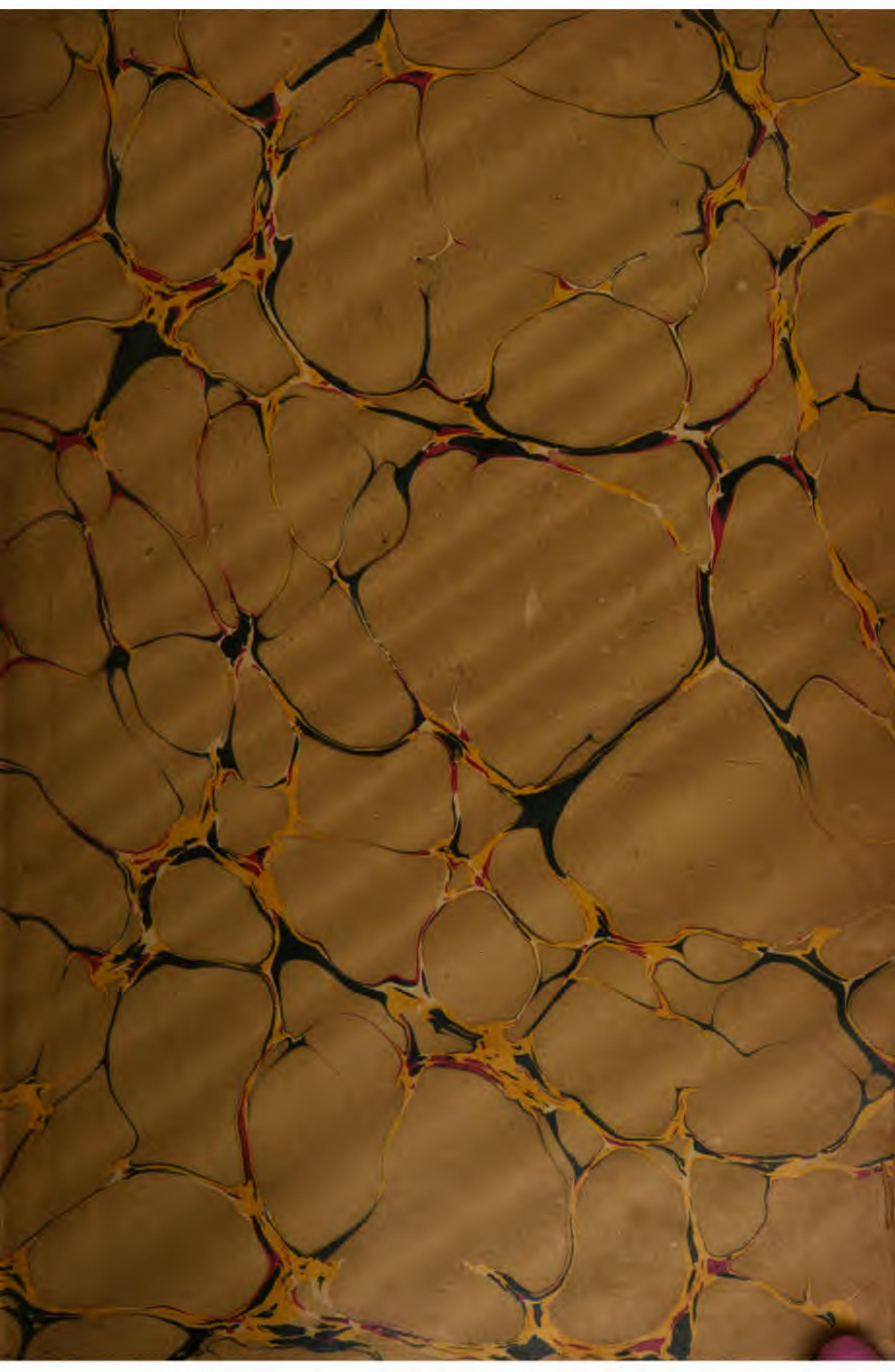






1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



LES

# MÉTHODES DE SYNTH

EN

# MINÉRALOGIE

COURS PROFESSÉ AU MUSÉUM


PAR

STANISLAS MEUNIER

AIDE-NATURALISTE DE GÉOLOGIE
DOCTEUR ÈS SCIENCES; LAURÉAT DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES)
MEMBRE ACTIF DE LA SOCIÉTÉ IMPÉRIALE DES NATURALISTES DE MOS
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT IMPÉRIAL-ROYAL GÉOLOGIQUE DE VIENNE
ET DE L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE LISBONNE
ASSOCIÉ ÉTRANGER DE LA SOCIÉTÉ BELGE DE GÉOLOGIE ET DE PALÉONTOLOGIE, E


---


PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET Cie, ÉDITEURS
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
MAISON A LIÈGE, RUE DES DOMINICAINS, 7

1891

LES

# MÉTHODES DE SYNTHÈSE

## EN MINÉRALOGIE

## PRINCIPAUX OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

---

Cours de géologie comparée, professé au Muséum. 1 vol. in-8°, 1874.

Géologie des environs de Paris; cours professé au Muséum. 1 vol. in-8°, 1875.

Les Causes actuelles en géologie; cours professé au Muséum. 1 vol. in-8°, 1879.

Géologie régionale de la France; cours professé au Muséum. 1 vol. in-8°, 1889.

---

Géologie comparée; étude descriptive, théorique et expérimentale sur les Météorites. 1 vol. in-8°, 1867.

Le Ciel géologique; prodrome de géologie comparée. 1 vol. in-8°, 1871.

Météorites. 1 vol. in-8°, 1884. (Encyclopédie chimique.)

Excursions géologiques a travers la France. 1 vol. in-8°, 1882.

---

Examen lithologique d'échantillons de roches recueillies aux environs de Commentry. 1888.

Origine de la Bauxite et du fer en grains. 1888.

Sur le gisement phosphaté de Beauval (Somme). 1883.

Composition et origine des sables diamantifères du cap de Bonne-Espérance. 1877.

Mémoire sur les alluvions verticales. 1876.

Théorie nouvelle des phénomènes volcaniques et séismiques. 1883.

Observations sur les bilobites jurassiques. 1886.

Recherches stratigraphiques et paléontologiques sur les sables de Pierrefitte. 1879.

Recherches sur la composition et la structure des météorites. 1869.

Recherches expérimentales sur le mode de formation de divers minéraux météoritiques. 1879.

---

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

LES

# MÉTHODES DE SYNTHÈSE

EN

# MINÉRALOGIE

COURS PROFESSÉ AU MUSÉUM

PAR

STANISLAS MEUNIER

AIDE-NATURALISTE DE GÉOLOGIE
DOCTEUR ÈS SCIENCES ; LAURÉAT DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES)
MEMBRE ACTIF DE LA SOCIÉTÉ IMPÉRIALE DES NATURALISTES DE MOSCOU
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT IMPÉRIAL-ROYAL GÉOLOGIQUE DE VIENNE
ET DE L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE LISBONNE
ASSOCIÉ ÉTRANGER DE LA SOCIÉTÉ BELGE DE GÉOLOGIE ET DE PALÉONTOLOGIE, ETC.

---

PARIS
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET C^IE, ÉDITEURS
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
MAISON A LIÈGE, RUE DES DOMINICAINS, 7

1891

# TABLE DES MATIÈRES



## LIVRE PREMIER

### LES PRODUCTIONS SPONTANÉES DE MINÉRAUX CONTEMPORAINS



## LIVRE II

### LES SYNTHÈSES ACCIDENTELLES

## LIVRE III

### LES SYNTHÈSES RATIONNELLES



## PREMIÈRE PARTIE

### LES MÉTHODES DE LA VOIE SÈCHE

## DEUXIÈME PARTIE

### LES MÉTHODES DE LA VOIE MIXTE

## TROISIÈME PARTIE

### LES MÉTHODES DE LA VOIE HUMIDE

A

# M. P.-P. DEHÉRAIN

MEMBRE DE L'INSTITUT
PROFESSEUR AU MUSÉUM D'HISTOIRE NATURELLE
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR, ETC.

*Témoignage de gratitude et d'affectueux dévouement.*

S. M.

# AVERTISSEMENT

L'auteur de ce livre, attaché depuis 1867 au Muséum d'histoire naturelle, en qualité d'Aide-naturaliste, a été à partir de 1874, et sans aucune interruption, appelé à collaborer très activement à la tâche professorale qui incombe à ce grand Établissement.

Le titulaire de la chaire de géologie, M. Daubrée, membre de l'Institut, a chaque année chargé M. Stanislas Meunier de la seconde partie du Cours public, en même temps que de la direction des Excursions géologiques, qui comprennent des courses hebdomadaires durant un seul jour et des voyages annuels d'une semaine, et davantage, dans des régions plus éloignées et spécialement intéressantes.

Admis de la sorte dans le détail intime de l'organisation scientifique du Muséum, l'auteur s'est peu à peu identifié avec les devoirs multiples qu'il avait à remplir, partageant la plus grande partie de son temps entre les collections dont beaucoup sont cataloguées de sa propre main; le laboratoire où il a accompli et poursuit encore un grand nombre d'essais, de déterminations et de recherches; le terrain, d'où il a rapporté des séries considérables de roches, étudiées, classées et cataloguées par lui.

Contraint par le but même que se propose l'enseignement du Muséum et qui ne fait double emploi avec celui d'aucun autre centre scientifique, à varier beaucoup le sujet de ses leçons publiques, M. Stanislas Meunier a successivement abordé dans

l'amphithéâtre, les plus grands chapitres de la science. La doctrine des Causes actuelles, la théorie de la Période quaternaire, la Géologie comparée, la Constitution géologique de la France, celle étudiée plus en détail des Environs de Paris, l'histoire géologique du Fer, celle des Combustibles minéraux peuvent être citées parmi bien d'autres, comme types des ensembles qu'il a traités successivement devant un public nombreux et fidèle.

Les Méthodes de Synthèse en Minéralogie, considérées surtout au point de vue des lumières qu'elles procurent à l'histoire des roches et des grands phénomènes géologiques, viennent de lui fournir le sujet de sa dix-huitième année d'enseignement officiel. L'intérêt que l'auditoire a prêté jusqu'à la fin, aux leçons orales est un garant de l'accueil réservé par les lecteurs à la rédaction que nous offrons aujourd'hui au public.

---

LES

# MÉTHODES DE SYNTHÈSE

## EN MINÉRALOGIE

---

## INTRODUCTION

Avant d'exposer, comme c'est le but du présent ouvrage, l'état actuel des méthodes de reproduction artificielle des minéraux et des roches, il paraît indispensable de faire une distinction, quant aux motifs d'intérêt que le sujet peut présenter. Ici, comme en bien d'autres matières, viennent se rencontrer le point de vue purement théorique et le point de vue essentiellement pratique, mais cette conjonction y détermine des conséquences générales qu'on ne retrouverait pas au même degré dans d'autres directions.

Le dernier de ces points de vue, à cause de son caractère utilitaire, est certainement celui auquel le plus de gens sont sensibles tout d'abord : la reproduction des minéraux évoque avant tout devant leur esprit la fortune résultant d'une fabrication des pierres précieuses. Faire du diamant est un rêve qui, par suite des progrès de la chimie, a remplacé dans bien des imaginations la poursuite de la transmutation, désormais reconnue impossible, des métaux vils en or pur. Cette fois, les ambitions sont infiniment plus légitimes que dans l'antique tentative et personne n'a été autrement surpris aux annonces reitérées plusieurs fois du succès obtenu dans cette voie : pas plus d'ailleurs qu'à la nouvelle postérieurement donnée que la réussite n'avait été qu'illusoire.

Mais ce qu'il faut bien remarquer, c'est que, si l'on se place sur le terrain pour ainsi dire industriel de la fabrication des gemmes ou

de toute autre substance minérale, les seules considérations à faire intervenir sont d'ordre purement chimique. De même les conséquences à tirer de l'expérience, supposée féconde, ne sortiront pas vraisemblablement du domaine même de la chimie ; on n'en pourra rien conclure, au moins d'ordinaire, pour l'histoire des matières naturelles.

Parmi les très nombreux exemples qu'on pourrait citer à cette occasion, je me bornerai à rappeler l'outremer artificiel dont la découverte par M. Guimet a été une véritable révolution industrielle. Pour la lithologie en général, pour l'histoire naturelle du lapis-lazuli, en particulier, le bénéfice a été nul, et ce qu'on peut dire, c'est que certainement les procédés mis en œuvre par la nature n'ont rien de commun avec les manipulations des usines. Bien que la composition chimique soit la même, les ingrédients employés dans les deux cas ne sont pas identiques et le gisement des roches à lazulite permet d'affirmer, comme nous y reviendrons plus loin à propos du granit et des masses connexes, que les conditions physiques n'ont pas non plus été semblables.

Il est cependant des cas où la reproduction minéralogique peut avoir pour objectif principal le côté utilitaire et mettre en œuvre néanmoins des procédés analogues à ceux dont la nature s'est servi. C'est ce qui est certainement réalisé dans les belles recherches publiées récemment par M. Fremy avec le concours si efficace de M. Verneuil. Les rubis (corindons) que ces savants ont mis sous les yeux de l'Académie ont toutes les qualités des pierres naturelles et peuvent être taillés et montés en bijoux charmants. En opérant sur des masses plus fortes, il est tout à fait probable qu'on augmentera le volume du produit et qu'il pourra dès lors avoir une valeur rémunératrice.

Dès maintenant, ces essais permettent de montrer qu'on pourrait installer la fabrication industrielle de l'émeri.

Il n'y a pas beaucoup d'années encore que le commerce de la joaillerie a été vivement ému par l'apparition d'un assez grand nombre de rubis taillés en cabochons ou même en brillants, d'une fort belle eau, mais dont la teinte semblait un peu extraordinaire et l'éclat un peu moins opulent que celui des beaux rubis de l'Inde. Il s'en est vendu néanmoins à des prix assez élevés quoique infé-

rieurs à ceux des pierres de première qualité. Soumis au microscope polarisant en lumière convergente, ils sont souvent taillés de manière à montrer les anneaux colorés circulaires et la croix noire caractéristique du corindon. Ils ont la dureté et la densité du rubis.

M. Friedel a constaté que leur composition chimique est bien celle du rubis oriental; mais il y a observé des bulles rondes, opaques sous le microscope; il a pensé que les soupçons du commerce devaient être fondés et que cette jolie matière était une reproduction parfaite de la pierre précieuse.

M. Jannettaz a confirmé ces conclusions en montrant que les rubis artificiels dont il s'agit ne se comportent pas comme la gemme naturelle dans les tubes de Crookes[1]. C'est jusqu'ici le seul moyen certain de diagnostique et on avouera qu'à ce degré, la reproduction est très près d'être absolue.

Si, au lieu d'avoir pour objectif simplement de fabriquer une matière plus ou moins précieuse pour en tirer un profit commercial on se propose de retrouver, en imitant les résultats, la marche, suivie par la nature dans l'élaboration d'un composé déterminé, alors l'horizon s'élargit immensément et la synthèse minéralogique et lithologique apparaît comme une véritable science.

Après en avoir reçu des lumières indispensables, elle éclairera à son tour, et souvent d'un jour très vif, la minéralogie et la lithologie en permettant d'obtenir pour la première des échantillons dépouillés de tout mélange avec des matières étrangères et dont les formes cristallines pourront être parfaites et pour la seconde des notions sur les conditions les plus intimes de l'origine initiale des roches.

Pour que la synthèse porte tous ses fruits, il sera donc indispensable d'installer les expériences de reproduction dans des conditions inspirées par l'étude des gisements des minéraux à reproduire; et cela veut dire que la méthode expérimentale ne sera ici vraiment féconde qu'entre les mains d'un géologue qui, avant d'opérer, se sera docilement mis à l'école des faits d'observation, et ne fera par conséquent intervenir dans des essais que des matériaux et des conditions dont le rôle est possible dans le cas étudié.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. IX, p. 321, 1886.

Toutefois se restreindre à cet idéal serait, il faut en convenir, nous priver souvent d'ordres entiers d'information qui pour ne pas être complets, n'en sont pas moins très précieux par les résultats qu'ils nous procurent.

Il faut montrer en effet que la synthèse peut rendre de très grands services aux sciences pures de plusieurs façons et tout spécialement :

1° En permettant d'obtenir des *types de composition simple*, comme la nature ne les réalise presque jamais et auxquels les variétés naturelles pourront être très fructueusement comparées ;

2° En complétant des séries de composés ou familles de corps dont tous les termes possibles ne sont pas réalisés dans la nature;

3° En procurant des cristaux parfaits d'espèces très rares, ou d'espèces qui ne se rencontrent qu'en enduits et en masses amorphes, de façon à permettre d'en compléter l'histoire;

4° Enfin en élucidant les circonstances dont s'est entourée la production des diverses espèces de minéraux et de roches et ce dernier point de vue constitue un des chapitres les plus importants de la question.

1° *Obtention de types simples.* — Quand Ebelmen fit cristalliser les spinelles par l'évaporation d'un bain fondu d'acide borique c'est-à-dire par l'emploi de conditions qui certainement n'ont pas présidé à l'élaboration des spinelles de la nature, il enrichit la minéralogie, en même temps que la chimie, en mettant à sa disposition des types dont l'étude est des plus instructives.

A cet égard, il est d'un grand intérêt général d'insister un peu pour montrer avec M. Chevreul que la synthèse minéralogique est capable de contre-coup dans les plus hautes sphères des spéculations scientifiques en permettant de préciser la notion de l'espèce. Après le parti tiré de ce point de vue par les travaux récents il y a une importance historique à reproduire le passage suivant consacré par M. Chevreul à l'examen des procédés d'Ebelmen pour faire cristalliser le péridot et le spinelle, mais qui s'applique à toutes les recherches du même genre. « Etablissons, dit-il[1], l'état de nos connaissances sur le péridot. En 1833, M. Brongniart le considéra

[1] *Journal des Savants*, cahier de février, 1848.

comme un composé défini de quatre atomes de silicate de magnésie et de un atome de silicate de protoxyde de fer ($4\ SiO^3, 3MgO + SiO^3, 3FeO$). M. Beudant le représenta par ces deux silicates sans s'expliquer sur leurs proportions relatives. En 1847, M. Dufrenoy (*Minéralogie*, t. III, p. 549) dit, après avoir rapporté quatre analyses de péridot : « La formule qui résulte de ces analyses est le silicate « de magnésie ($SiO^3, 3MgO$), dans laquelle une plus ou moins grande « proportion d'oxyde de fer remplace la magnésie. Ce remplace- « ment est quelquefois plus considérable que dans les variétés qui « précèdent : dans le péridot du Vésuve par exemple, la proportion « de protoxyde de fer est de 15 p. 100 ; dans l'hyalosidérite, cette « proportion s'élève à 20 p. 100 ; enfin M. Fellemberg a donné l'ana- « lyse d'un péridot ferrique trouvé aux Açores dans lequel le proto- « xyde de fer remplace entièrement la magnésie. » M. Dufrénoy ayant dit à la page précédente que les cristaux artificiels de péridot, si fréquents dans les scories de forges, affectent la forme des cristaux du Vésuve, ne semble-t-il pas, ces cristaux ne renfermant que du silicate de protoxyde de fer ($SiO^3, 3FeO$) comme le péridot ferrique, qu'il eût été plus convenable de dire que *le péridot est du silicate de fer dans lequel de la magnésie remplace souvent du protoxyde de fer*, au lieu de la proposition inverse, parce qu'il y a des péridots sans magnésie et que tous ceux qui renferment de la magnésie renferment du protoxyde de fer... Il est un fait sur lequel nous ne pouvons trop insister, c'est que l'*espèce peridot* de M. Dufrénoy renferme deux espèces chimiques parfaitement définies, le silicate de magnésie ($SiO^3, 3MgO$) et le silicate de protoxyde de fer ($SiO^3, 3FeO$) et en outre des mélanges de ces deux silicates. Ce n'était donc point une allégation gratuite que de signaler la perturbation que l'oubli de la notion de l'espèce a exercé sur la minéralogie. Qu'a fait M. Ebelmen? Par une synthèse opérée au moyen de sa belle méthode, non seulement il a reproduit les cristaux de la nature, formés de silicate de magnésie et de silicate de protoxyde de fer, mais il a fait en outre le silicate de magnésie ($SiO^3, 3MgO$) qui était inconnu. Ce dernier étant isomorphe avec le silicate de protoxyde de fer ($SiO^3, 3FeO$), il est aisé de concevoir comment le péridot de la nature, formé de deux silicates isomorphes, l'est lui-même avec ceux-ci. Si, aux yeux de certaines personnes, les deux silicates

simples ne constituent pas deux espèces distinctes quoique isomorphes, elles reconnaîtraient donc que des échantillons d'une même espèce pourraient donner, par des traitements convenables les uns exclusivement du sulfate de magnésie et les autres exclusivement du sulfate de fer ou du fer métallique. Si des proportions définies d'éléments n'étaient plus une condition essentielle de l'existence des espèces, on arriverait donc à confondre dans une même espèce, sous un même nom, des mélanges de deux silicates en toutes sortes de proportions. On trouve dans la nature, sous forme d'octaèdres, un minéral qu'on a nommé fer chromé; on admet généralement aujourd'hui qu'il renferme du sesquioxyde de chrome, du protoxyde de fer, de l'alumine, de la magnésie. Il est très probable, suivant M. Ebelmen, qu'il est formé de chromite de protoxyde de fer ($Cr^2O^3, FeO$) et d'aluminate de magnésie ($Al^2O^3, MgO$). En effet, l'aluminate de magnésie ou spinelle blanc ($Al^2O^3, MgO$) est cristallisé en octaèdre. En outre, M. Ebelmen a reproduit sous cette forme non seulement le même aluminate, mais le chromite de fer ($Cr^2O^3. FeO$). Dès lors, n'est-il pas probable que le fer chromé natif soit un mélange ou un composé indéfini de deux composés isomorphes, savoir: l'aluminate de magnésie ($Al^2O^3, MgO$) et le fer chromé ($Cr^2O^3$, $FeO$)? Que l'on examine dans les livres de minéralogie les plus récents l'histoire des minéraux pierreux, particulièrement des silicates complexes, et l'on verra combien elle est obscure, embarrassée. Que l'on suppose les synthèses de M. Ebelmen plus multipliées et interprétées comme nous venons de le faire pour le péridot et le fer chromé, pris pour exemple, et l'on verra le sujet s'éclaircir à mesure qu'il rentrera dans la méthode de Haüy puisque, au moyen des synthèses de la nouvelle méthode, on pourra obtenir à l'état de pureté les espèces qui n'ont été rencontrées dans la nature qu'à l'état de simples mélanges ou de combinaisons indéfinies. Conséquemment à ces vues, nul doute qu'après avoir reproduit un *minéral* en en prenant les éléments dans les proportions déterminées par l'analyse, il ne faille chercher à obtenir les composés les plus simples qu'on peut déduire de la composition du minéral; en d'autres termes, les corps qu'on peut considérer comme en étant les principes immédiats. »

Depuis que ces pages remarquables ont été écrites, une foule d'exemples sont venus s'ajouter aux précédents pour montrer tous les services que la synthèse est appelée à rendre à la minéralogie théorique.

2° *Obtention des termes manquant dans les séries naturelles.* — Parmi les services dont il s'agit, il faut faire une place au comblement des lacunes laissées par la nature dans des séries de composés constituant de véritables *familles*, dont la signification est ainsi accentuée d'une manière extrêmement profitable pour la théorie.

Ainsi le type spinelle a reçu des laboratoires une foule de *membres*, parmi lesquels on peut mentionner les aluminates de chaux, de manganèse, de cobalt; les chromites de magnésie, de manganèse, de zinc; le ferrite de chaux, l'oxyde cobaltoso-cobaltique, l'oxyde céroso-cérique, etc.

Henri Sainte-Claire Deville, par des procédés qui seront plus loin exposés avec détail, a préparé un grand nombre de vraies apatites et de vraies wagnérites, admettant des bases qui n'existent point dans les minéraux naturels [1].

Telles sont, dans la première série, les apatites de manganèse, de baryte et de strontiane et, dans la seconde, les wagnérites, à base de manganèse ou de fer et celles renfermant à la fois de la magnésie et de la chaux.

M. Le Chartier a publié un important travail sur les pyroxènes, dont la conclusion est encore la même.

La série des feldspaths a été considérablement augmentée aussi : MM. Fouqué et Michel Lévy [2] ont produit des silico-aluminates de protoxyde ne différant de l'oligoclase, du labrador, de l'anorthite que par la substitution à la chaux de la baryte, de la strontiane ou de l'oxyde de plomb.

De même, M. Hautefeuille a ajouté des termes nouveaux à la série des leucites ou amphigènes, et plusieurs expérimentateurs à celle des zéolithes.

C'est ici qu'il convient de citer la méthode expérimentale comme critérium de certaines vues théoriques plus ou moins probables à

[1] *Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. LXVII, p. 443, 1863.
[2] *Comptes rendus*, t. XC, p. 620.

première vue. Par exemple, d'après M. Tchermak, tous les feldspaths tricliniques résulteraient de mélanges isomorphiques en proportions variées d'albite $Na\ Al\ Si^3\ O^8$ et d'anorthite $Ca\ Al^2\ Si^2\ O^8$. Or, MM. Fouqué et Michel Lévy, par une longue série d'expériences, ont reconnu que l'obtention de ces termes intermédiaires, tels que l'andésine et la bytownite est impossible, au moins par voie de fusion ignée. C'est ainsi qu'un verre de composition intermédiaire entre l'oligoclase et le labrador abandonne par le recuit des microlithes distincts de ces deux minéraux.

3° *Obtention de cristaux d'espèces trop rares ou naturellement amorphes.* — Dans quelques cas, c'est à la synthèse qu'il faut demander les matériaux propres à l'étude d'espèces naturelles trop rares. C'est le cas pour la hopéite ou phosphate de zinc hydraté, qui a fourni à MM. Friedel et Sarasin[1] le sujet d'un très important travail, grâce auquel la forme cristalline et la composition chimique de cette curieuse substance ont pu être fixées.

4° *Elucidation du problème de l'origine des minéraux et des roches.* — En outre, même quand toutes les conditions fondamentales du problème à résoudre sont remplies, il ne faut pas se presser de conclure d'une expérience réussie qu'on a reproduit la marche suivie par la nature. Cette remarque, qui se lie intimement aux précédentes, s'applique par exemple à l'histoire synthétique de la galène ou plomb sulfuré.

On peut, en employant exclusivement la voie sèche, obtenir ce minéral avec tous ses caractères naturels, par une sublimation. Mais celui qui tirerait de là la conséquence que, dans ses gîtes, le minerai de plomb s'est condensé à la suite d'une volatilisation irait évidemment trop vite et l'examen géologique le convaincrait ordinairement d'erreur. Aussi lui citerait-on des galènes artificielles obtenues tout autrement : par voie électro-chimique dans les appareils de Becquerel, c'est-à-dire par voie humide à la température ordinaire, — ou encore dans l'eau suréchauffée dans les tubes scellés de Sénarmont, c'est-à-dire par voie hydrothermale.

De sorte que la multiplicité des résultats heureux pourrait en faire déconsidérer la valeur et que dans la difficulté de choisir

[1] *Bulletin de la Société de minéralogie*, t. II, p. 153, 1879.

entre des indications si contraires, on pourrait être disposé à mettre en doute la portée même de la méthode expérimentale.

Ici encore doit intervenir l'examen géologique des gisements : l'étude des associations minéralogiques fournit bientôt des arguments pour choisir parmi diverses origines possibles celle qui a été adoptée par la nature.

On trouve alors que, dans bien des cas, le même minéral a pu, suivant les lieux, dériver de processus tout différents les uns des autres : c'est ce dont témoignent des gisements dans les roches les plus diverses. Le quartz, par exemple, se trouve comme élément des granits, de certains porphyres, de filons métallifères, de rognons siliceux empâtés dans des roches sédimentaires dont ils font partie intrinsèque (craie, etc.).

Comprise ainsi, la synthèse minéralogique devient le *critérium* le plus précieux des hypothèses géologiques, et c'est même là son intérêt principal au point de vue de la philosophie naturelle.

Une supposition est-elle émise sur l'origine d'une roche, la synthèse peut intervenir efficacement comme contrôle. A ceux qui admettent comme vraisemblable que le granit ait une formation purement ignée, le verre amorphe et homogène que produit invariablement la fusion de la roche oppose un démenti complet. Buffon déjà y insista comme conséquence de ses grandes expériences sur la vitrification des roches [1], et il fait avec un soin judicieux une part aux actions ignées, et une part aux actions aqueuses dans la production originaire des roches.

Au contraire des procédés de fusion, certaines méthodes qui savent faire intervenir à la fois une température élevée et des corps volatils, au nombre desquels figurent l'eau, donnent des reproductions, sinon de granit tout entier, du moins de ses éléments les plus caractéristiques et aussi des minéraux filoniens. Ces méthodes sont spécialement fécondes et c'est un point sur lequel Senarmont a insisté [2] dans un mémoire capital, auquel nous aurons bien des fois à renvoyer le lecteur.

Ces procédés divers, intéressants pour la science, et qui mon-

[1] *Introduction à l'histoire des minéraux*, et spécialement les deux derniers alinéas de la IIe partie, p. 82 et 83 de l'édition in-8° de 1774.

[2] *Annales de chimie et de physique*, 7e série, XXX, p. 131 et 132.

trent au moins les ressources dont elle dispose, ne sont probablement pas [tous ceux de la nature. Plusieurs paraissent même inconciliables avec certaines particularités d'association ou de gisement des minéraux; et pour en citer un seul exemple, la réunion constante du diaspore et du corindon n'exclut peut-être pas, dans la formation de ce dernier, l'intervention d'une chaleur excessive et les réactions ordinaires de la voie sèche. Il ne suffit pas qu'une espèce minérale puisse prendre naissance dans quelques conditions particulières pour qu'il s'ensuive qu'elle a dû toujours et nécessairement se former ainsi. On ne sera donc certain d'avoir imité la nature, que quand on connaîtra à quelles limites un composé commence où cesse de se produire, et qu'on aura épuisé toutes les combinaisons des agents de toute sorte qu'elle sait varier à l'infini.

« A défaut de cette méthode rigoureuse, ajoute Sénarmont, on doit, dans ce genre de recherches, s'en tenir à l'induction, prendre pour guide l'étude des gisements, et peut-être convient-il surtout de s'appliquer à imiter les phénomènes que nous avons journellement sous les yeux. Ils nous représentent sans doute, en traits plus ou moins affaiblis, ceux qui ont dû se produire en tout temps à la surface du globe. Tout démontre, en effet, que la nature n'a pas interrompu la création minérale, et il est permis de croire qu'elle ne change guère les moyens et les agents qu'elle emploie.

« Une classe nombreuse de gîtes métallifères s'est très probablement formée par voie de dissolution. Les cristaux, les stalactites qui les remplissent, et plus encore la structure générale de la masse zonée et concrétionnée parallèlement aux sallebandes démontrent suffisamment cette origine.

« Tout porte donc à croire que ces gîtes ne sont autre chose que de vastes canaux de circulation, plus ou moins *obstrués*, parcourus autrefois par des eaux incrustantes.

« Parmi les substances minérales les plus abondantes dans les gîtes de cette nature, se trouvent cependant certains carbonates et quelques sulfures dont cette hypothèse n'explique pas, jusqu'ici, suffisamment la formation, parce qu'on ne les a pas encore reproduits par vase humide; quoique plusieurs de ces composés puissent d'ailleurs naturellement prendre place à côté des produits

les mieux définis des laboratoires et puissent même combler les lacunes que ceux-ci laissent encore dans différentes séries naturelles. »

Cuvier, dans son *Discours sur les révolutions du globe*[1] présente déjà les synthèses minéralogiques comme pouvant fournir un appui et un contrôle aux hypothèses géologiques : « La conjecture de M. le marquis de Laplace, dit-il, que les matériaux dont se compose le globe ont pu être d'abord sous forme élastique et avoir pris successivement en se refroidissant la consistance liquide, et enfin s'être solidifiés, est bien renforcée par les expériences récentes de M. Mitschelich, qui a composé de toutes pièces et fait cristalliser par le feu des hauts fourneaux, plusieurs des espèces minérales qui entrent dans la composition des montagnes primitives. »

Si l'on a bien compris ce qui précède, on voit que l'expérience a pour but de replacer à l'heure présente les éléments qui doivent réagir dans les conditions mêmes où ils étaient lors de la formation à expliquer.

C'est donc vraiment un détour pour étendre au passé ou à des régions inaccessibles, en raison de leur gisement, le domaine des causes actuelles.

Ce qui le montre, c'est toute une série de faits du plus haut intérêt qui constituent au propre un intermédiaire entre les phénomènes naturels et les résultats du laboratoire. Il s'agit des synthèses accidentelles, c'est-à-dire fournies par des expériences véritables quoique involontaires. L'examen de ce qu'elles nous ont produit jusqu'à présent sera de la plus haute utilité avant la description des méthodes rationnelles qu'elles ont d'ailleurs quelquefois suggérées.

Mais on ne saurait oublier que, dans un certain nombre de cas d'ailleurs restreints, la nature se laisse encore surprendre à l'œuvre dans l'élaboration des minéraux. L'observation actuelle de ces productions procure d'ordinaire des documents très certains sur les genèses anciennes et nous devons dès lors leur faire une place ici.

[1] En note, p. 21 et 22 de la 3e édition (1825).

La division du sujet s'impose donc en trois parties : 1° les productions normales de minéraux contemporains; 2° les synthèses accidentelles ; 3° les synthèses expérimentales ou rationnelles.

Il importe de faire une dernière remarque relative à la distribution des matières dans le présent ouvrage. Ayant en vue la reproduction synthétique des minéraux et des roches, nous croirions manquer aux règles les plus élémentaires de la méthode en ne prenant pas pour bases les méthodes de genèse. Ce n'est cependant pas ainsi que les livres analogues publiés jusqu'ici ont été compris ; en général, on n'y trouve qu'une liste des espèces, rangées comme dans les traités de minéralogie, et à propos de chacune desquelles arrive l'exposé des divers procédés qui en ont procuré la reproduction artificielle. De cette façon, on ne voit nulle part apparaître ce que les méthodes ont de général et la lecture de l'ensemble court le risque d'être laborieuse et même aride ; en outre, la part fournie par chaque chercheur est dissimulée en raison même de l'éparpillement des résultats qui lui sont dus.

---

# LIVRE PREMIER

## LES PRODUCTIONS SPONTANÉES DES MINÉRAUX CONTEMPORAINS

---

Il s'agit ici de ceux des minéraux contemporains qui prennent naissance dans des conditions que l'homme n'a aucunement modifié, soit dans la qualité, soit dans la proportion, soit dans la situation relative des éléments réagissants. Le sujet est si vaste que nous n'avons aucunement la prétention de le traiter en entier : trop de détails nous feraient même manquer le but que nous avons en vue et qui est bien moins d'écrire un chapitre de géologie contemporaine que d'emprunter à cette science des lumières relatives à la genèse des minéraux anciens.

Pour les mêmes raisons, la classification des faits qui vont nous occuper devra être inspirée avant tout, non pas par la considération des catégories de minéraux, mais par celle des catégories de procédés mis en œuvre par la nature actuelle : de là trois paragraphes concernant successivement les produits de la voie ignée, ceux de la voie mixte, ceux de la voie humide.

---

# CHAPITRE PREMIER

## MINÉRAUX ACTUELS DE VOIE IGNÉE

Les éruptions volcaniques sont accompagnées de la production des minéraux très variés et qui ne résultent pas tous, à beaucoup près, des mêmes réactions. Un certain nombre d'entre eux paraissent dériver du refroidissement pur et simple de matériaux rendus liquides par la fusion ignée et cependant la présence de l'eau si universellement contenue dans les laves à l'état d'occlusion peut faire douter que cette fusion ignée proprement dite intervienne réellement au moins dans beaucoup de cas. Le fait de la disparition totale de l'eau par la solidification ne suffit pas à démontrer qu'elle n'a eu aucune influence sur les phénomènes, car on verra que d'autres substances éminemment minéralisatrices ne subsistent pas davantage dans les produits cristallisés qu'ils ont si efficacement provoqués. Le fluor est dans ce cas. Pourtant il ne faut pas oublier que, comme nous y insisterons plus loin, les minéraux les plus caractéristiques des laves peuvent être reproduits par voie de fusion ignée, soit séparément, soit associés, comme dans les roches naturelles. Ce résultat est d'une importance assez grande pour que nous croyions devoir y insister. Il se pourrait en effet, malgré le succès des expériences qui seront décrites plus loin, que l'intervention des matériaux volatils soit un jour démontrée dans l'élaboration de certaines laves, comme elle l'est, suivant moi, dans celle des roches météoritiques, où les grenailles métalliques, par la délicatesse de leur structure interne, procurent à l'observateur un élément d'information qui manque jusqu'ici à l'égard des roches terrestres.

Quoi qu'il en soit et la réserve que nous venons de faire étant bien établie, la liste des minéraux de formation actuelle que nous apportent les laves est déjà longue. Il est très important de la dresser aussi complète que possible, afin de pouvoir préciser les catégories d'espèces qui ne bénéficient pas de la lumière fournie par les éruptions volcaniques qui ont lieu sous nos yeux.

## § I. — MINÉRAUX DES LAVES ACTUELLES

Beaucoup des laves rejetées par l'Etna consistent en *labradorites*, roches où le microscope discerne un mélange de labrador, d'augite et de magnétite, auxquels s'adjoignent plus ou moins constamment l'anorthite, l'ilménite, le péridot et la tridymite.

Les laves actuelles du Vésuve sont rangées par les lithologistes dans le type *leucotéphrite :* elles consistent en leucite ou amphigène, néphéline, pyroxène, augite, fer oxydulé avec mélange très fréquent de péridot. Il est important de citer ici les savantes et précises recherches de M. Samuel Haughton sur les laves du Vésuve[1]. On y remarquera une très belle planche où sont représentés des cristaux observés dans des coulées volcaniques, dont la date d'émission est parfaitement connue et qui, en conséquence, méritent sans contestation de prendre place dans la série des espèces de formation actuelle ; je signalerai comme devant s'ajouter à la liste précédente : le quartz en prismes bipyramidés de la coulée de 1850 ; la sodalite avec fer titané (1794) ; le mica avec de nombreuses inclusions (1822, 1839) ; l'amphibole hornblende (1631, 1794, 1839), la méïonite (?), la sanidine, etc.

M. Scacchi a ajouté beaucoup de faits à cette série[2]. Parmi les minéraux actuels qu'il signale, on peut mentionner ici : l'analcime, l'anorthite, l'apatite ; l'azoture de fer en petites écailles sur les laves de 1884 et 1885 ; l'azurite (lave de 1631) ; la belonesia ou molybdate de magnésie en petites aiguilles dans les enclaves de la

[1] *Transactions of the royal irish Academy*, t. XXVI, p. 49, 1876.
[2] *Spettatore di Vesuvio et dei Campi Flegrei*, 1887.

lave de 1872 ; la biotite ; la chaux native dans des blocs enclavés dans la lave de 1631 ; la calcite, la cuprite (lave de 1631) ; la comptonite, la criphiolite ou phosphate de magnésie avec fluor dans un bloc ancien de la lave de 1872 ; la fluorine dans la lave de 1631 ; la granuline, variété de silice, dans les laves de 1882 et 1884 ; la limonite, la linarite (éruption de 1881), la litidionite (éruption de 1873), la magnoferrite, la magnétite, la mélilite (la gehlenite, signalée par Monticelli, est en réalité de la mélilite ; le humboldtilite et la zurlite n'en sont pas distinctes) ; la microsommite (éruption de 1872) ; la milléite, la mizzonite, la molybdénite, la molysine, la monticellite, la néphéline (sommite, cavolinite, davyne), la néocianine (éruption de 1880), la néochrisolite (lave de 1631), le péridot, le pyroxène, la pyrrhotine, l'oligoclase, la vesbine ou vanadate d'alumine (éruption de 1631), la wollastonite.

## § II. — MINÉRAUX DES FUMEROLLES

Ce n'est pas seulement dans les laves que les volcans nous procurent des générations actuelles de minéraux cristallisés. Les fumerolles incrustent souvent les crevasses d'où elles sortent de substances diverses et on en trouve aussi à leur voisinage où elles se sont déposées par condensation. Il est certain que les procédés mis en œuvre ici sont des plus complexes et qu'avec des condensations pures et simples de vapeurs chaudes il y a des réactions entre des corps exhalés ensemble du sein de la terre, ou bien entre ces corps et les substances superficielles, eau, gaz atmosphérique et roches. Mais le départ entre ces diverses séries ne pourra être fait d'une manière complète qu'après la constatation des résultats de laboratoire rapprochés des observations du gisement et, pour le moment, il est imprudent de vouloir trop séparer les uns des autres les minéraux qui prennent actuellement naissance dans les cratères des volcans actifs.

Comme exemple de condensation pure et simple, on peut citer le sel ammoniac, le sel marin et sans doute divers chlorures métalliques comme ceux de fer et de cuivre, qui donnent aux roches

des couleurs si variées et si brillantes. Cependant il est bien probable que ces corps résultent de doubles décompositions réalisées dans les profondeurs. L'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique, l'hydrogène, l'eau elle-même qui se dégagent des bouches ignivomes à divers moments de l'éruption doivent également être cités ici, en attendant que l'expérience jette quelque jour sur les conditions de leur genèse.

On peut s'étonner au premier abord de voir l'eau figurer dans des produits de voie sèche ; il est cependant bien clair que la combustion d'un carbure d'hydrogène par l'oxygène donne de l'eau, et l'on verra que l'attaque des carbures métalliques par les hydracides donne des hydrogènes carbonés, comme celle des sulfures donne de l'acide sulfhydrique. C'est en même temps sans doute, ou du moins par des réactions liées aux précédentes, que prend naissance l'acide carbonique et il est à peine besoin de faire remarquer que cette eau d'origine synthétique, pour ainsi parler, doit être distinguée de celle qui fait la grande masse des produits volcaniques, dont la puissance expansive constitue la part prépondérante de l'énergie mécanique des volcans et qui n'est en somme qu'un retour au jour d'eaux fournies aux profondeurs par la surface. L'acide borique et les borates des soufflards doivent aussi être cités.

Le soufre plus ou moins allié de sélénium se signale par l'énorme masse de ce corps, qui imprègne les lapillis dans les phases ultimes des crises et qui caractérisent les solfatares. On sait bien qu'il ne s'agit pas ici de vapeurs condensées dans les parties froides, mais d'acide sulfhydrique incomplètement brûlé et qui perd, sous forme d'eau, la totalité de son hydrogène. Son dépôt est comme un degré atténué des combustions qui donnent lieu en tant d'endroits à la sortie de l'acide sulfureux par lequel l'atmosphère devient suffocante et de l'acide sulfurique qui rendent corrosives les eaux de bien des sources. Des solfatares célèbres existent à la Guadeloupe, en Sicile, autour du Vésuve (Pouzzolles), et bien ailleurs. La rapidité avec laquelle le soufre exploité se régénère est parfois remarquable.

On observe à la soufrière de Pouzzolles, comme M. Scacchi l'a constaté et, dans d'autres solfatares, la production actuelle par voie de sublimation du bisulfure d'arsenic ou réalgar.

Parmi les minéraux les plus reconnaissables qui se subliment à l'heure présente dans le cratère de Vulcano, il faut citer le trisulfure d'arsenic ou orpiment. Le même minéral se rencontre encore dans des conditions identiques dans la solfatare de Pouzzolles et dans les fumerolles du Vésuve.

M. de Chancomtois montrait à son cours de l'Ecole des mines un échantillon de cinabre, qu'il avait recueilli lui-même à Pouzzolles à l'entrée de la fumerolle principale et qui y avait été déposé par le jet de vapeur aqueuse et sulfurée[1].

En Nouvelle-Zélande, M. Hutton a signalé à quelques milles au sud-est du lac Omapere deux sources chaudes autour desquelles sont des dépôts de cinabre[2]. Le grès du voisinage est imprégné de mercure sulfuré et de mercure natif.

Nous placerons à côté des réactions précédentes celles qui au Vésuve, comme l'a déjà signalé Gay-Lussac et dans la plupart des volcans, déterminent le dépôt du fer oligiste cristallin. Ici encore l'eau intervient pour décomposer le perchlorure de fer, mais les deux corps réagissent, se rencontrant à l'état gazeux à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'eau sur les points où a lieu le dépôt, nous considérons la production comme dépendant sans contestation de la voie sèche. On verra plus loin comment Gay-Lussac a su éclairer expérimentalement tous les détails de la question et comment la méthode qu'il a ainsi inaugurée d'une manière si éclatante a fourni la solution d'une foule de problèmes intéressants.

Il faut noter également les productions minérales qui résultent de l'action des vapeurs volcaniques sur des roches de la surface. L'anhydrite plus ou moins mêlée de gypse et l'alumite résultent ainsi de l'attaque des roches calcaires et des roches feldspathiques sous l'influence des gaz sulfhydriques s'oxydant à l'air. La dernière espèce minérale s'accompagne d'une élimination de silice qui apparaît comme quartz ou comme opale parfois extrêmement abondants.

Voici, à titre de complément, la liste donnée par M. Scacchi[3] des

[1] Rolland. *Bulletin de la Société de Minéralogie*, t. I, p. 99, 1878.
[2] *Transactions of the New-Zealand Institut*, t. III, p. 252, 1878.
[3] *Spettatore di Vesuvio et dei Campi Flegri*, 1887.

substances volatiles du Vésuve et de celles qu'on peut obtenir directement par des dissolutions d'efflorescences ou cristallisation des sublimations salines: acides chlorhydrique, fluorhydrique et sulfhydrique; acide carbonique, acide sulfurique, cyanochroïte ou sulfate double de cuivre et de potasse sublimé par l'éruption de 1855; chlorure d'aluminium, coquimbite de l'éruption de 1850; cryoptahite ou fluosilicate d'ammoniaque (lave de 1872); cupromagnésite ou sulfate double de cuivre et de magnésie à 7 équivalents d'eau; epsomite; exanthalose; picroménite; pyrotechnite ou soude sulfatée; proïdonine ou fluorure de silicium; sassoline de l'éruption de 1817; scacchite; sulfate de magnésie de l'éruption du 24 octobre 1822.

C'est comme résultats de réactions du même genre, mais beaucoup plus énergiques, que se présentent les minéraux si nettement cristallisés des blocs depuis si longtemps signalés dans les lapillis de la Somma. Ceux-ci, dont le nombre ne saurait être donné avec précision et qui ont formé la matière d'études si intéressantes pour les minéralogistes, semblent bien dériver de la matière même des calcaires sédimentaires sous l'influence de la haute température et des émanations des substances volcaniques au sein desquelles ils ont été emprisonnés; c'est un des cas les plus complets du métamorphisme de contact.

Voici la liste des principales espèces recueillies jusqu'ici dans les blocs dont il s'agit[1] : anhydrite, anorthite, amphibole, apatite, biotite, blende, breislakite, criphiolite (phosphate de magnésie avec fluor), cuspidine, dolomie, graphite, grenat, idocrase, quarinine, hauyne, humite, hydrodolomie, hydrogiobertite, lapislazuli, leucite, méionite, mélilite, périclase, pyroxène, sarcolite, scolézite, sodalite, spinelle, sphène, zircon.

Des faits comparables s'observent dans les calcaires du Kaisersuhl où l'on trouve la magnétite titanifère, le pyrochlore, la perowskyte et l'apatite.

[1] Voyez le *Mémoire* de G. THOMSON dans la *Bibliothèque britannique*, t. VII, p. 40, 1788; et SCACCHI, *Spettatore di Vesuvio et dei Campi-Flegri*, 1887.

# CHAPITRE II

## MINÉRAUX ACTUELS DE VOIE MIXTE

Nous entendons par *Voie mixte* l'ensemble des conditions qui font collaborer à la fois d'une manière évidente la très haute température et l'eau, qui intervient alors à la fois par son activité chimique fortement augmentée et par sa grande pression.

Les soufflards déjà cités au paragraphe précédent parce qu'une grande partie de la substance qu'ils apportent au jour est certainement d'origine très profonde et conséquemment ignée, fournissent aussi des matériaux hydratés et qui dérivent de la voix mixte. Il est infiniment probable que la sassoline est un produit d'hydratation, par ce procédé, de quelque composé anhydre engendré d'abord dans les régions souterraines. La larderellite, la lagonite, la mascagnine ou sulfate d'ammoniaque, doivent être également mentionnées ici.

Beaucoup de sources chaudes et de geysers du Parc National ont déposé de la scorodite. D'après M. Arnold Hagne[1], elle forme des enduits ou remplit les cavités de la geysérite dans les Joseph's Coat Springs, sur le Broad Creek (est du Grand Canon).

Le Borax-Lake de San Bernardino County, en Californie, fournit l'anhydrite, la calcite, la célestine, la kérargyrite, la colemanite, la dolomie, l'embolite, la gaylussite, le glauberite, l'or natif, le sel gemme, l'acide sulfurique, le natron, la nitratine, le soufre, la thenardite, le trona, la hanksite et la sulphohalite. Ce dernier minéral est, après la connellite, le seul sulfato-chlorure connu[2].

[1] *American Journal of Sciences*, t. XXXIII, p. 171, 1887.

[2] *American Journal*, t. XXXIII, p. 463, 1887, et t. XXXVII, p. 63, 1889.

Parmi les produits des geysers, ou sources intermittentes fournissant à la fois de l'eau liquide et de la vapeur d'eau, de nouveaux minéraux ont été signalés qu'il est intéressant d'énumérer ici comme étant de formation actuelle. Le travertin calcaire est parfois extrêmement abondant, par exemple dans le groupe des sources Mammoth, de la rivière de Gardiner, dans le Parc National à Yellowstone, aux Etats-Unis. Toutefois le travertin siliceux est beaucoup plus fréquent, constituant souvent des accumulations considérables, pittoresques ou bizarres autour des cratères. La substance constituante est un hydrate de silice auquel on donne généralement le nom de geysérite et que Thompson avait d'abord appelée fiorite, à cause de sa découverte à Santa-Fiora, dans l'île d'Ischia, en Italie. C'est évidemment une variété d'opale, et on peut croire que l'opale a commencé par un état analogue à celui du minéral de formation actuelle. Une étude soignée de diverses geysérites et spécialement des plus anciens échantillons rencontrés dans les bassins des Geysers du Parc National jettera probablement du jour sur la question. Dans le Heart-Lake Basin, M. Peale a trouvé une géode dont les régions externes étaient d'une geysérite fort peu hydratée, décrite en 1872 par Endlich, sous le nom de pealite, tandis que les parties internes étaient remplies d'une demi-opale. C'est une observation conforme, comme on voit, à cette opinion de Bischof que l'opale peut être comparée à une masse solidifiée de silice gélatineuse dans laquelle, suivant la durée de dessiccation, la proportion d'eau combinée varie dans de larges limites. La série constituée par les geysérites et la pealite semble donc devoir se continuer par l'hyalite qu'on a trouvée par exemple dans le Gibbon Basin, près du Grand Geyser et des geysers Black-Sand, dans le bassin supérieur de la Fire-Hole ; près de l'Union Geyser et de la source de Yellow-Crater, dans le bassin de la Shoshone, sur la Witch-Creek, etc. [1], tandis qu'elle aurait pour terme le plus hydraté la curieuse substance qui sera décrite au paragraphe suivant, sous le nom de viandite. (V. p. 53.)

Beaucoup de geysers déposent des sulfates doubles alumineux de la famille des aluns : le groupe des cratères de Turbid-Lake et celui

[1] Voyez *Twelfth annual report of the U. S. geological and geological survey of the territories* Part. II. Yellowstone National Park, p. 152, Washington, 1883.

du Sulphur-Hills, aux États-Unis, peuvent être cités à cette occasion. Le soufre, l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique figurent parmi les produits des geysers comme ils figuraient déjà parmi ceux des volcans, et comme ils figurent aussi parmi les matériaux dont sont chargés les sources thermales.

Celles-ci, qui se distinguent des geysers par l'absence de la vapeur d'eau, émanent des laboratoires où la voix mixte travaille vraisemblablement avec son maximum d'activité. C'est une conclusion à laquelle conduiront non seulement les faits qu'il nous reste à exposer dans le présent paragraphe, mais aussi tous ceux qui concerneront plus loin les produits artificiels obtenus par la méthode de Senarmont.

Il arrive si fréquemment que les fissures du sol par lesquelles sourdent les sources thermales soient incrustées de minéraux cristallisés qu'on ne peut se refuser à admettre que la cristallisation de ces minéraux soit l'œuvre des sources elles-mêmes. La chose est d'ailleurs démontrée souvent par la composition même de l'eau, qui est en rapport avec celle des cristaux et nul argument n'est plus fort pour montrer, conformément aux vues d'Elie de Beaumont, l'origine hydrothermale des filons métallifères.

Sans avoir aucunement la prétention d'épuiser le sujet, il convient de mentionner quelques cas du genre de ceux dont nous parlons.

Dans un travail récent, M. Beaugey a signalé la production actuelle du quartz cristallisé par la source thermale de Mauhourat à Cauterets dans les Pyrénées [1]. Le sujet a une assez grande importance à notre point de vues pour que nous l'analysions avec quelque détail.

Le long de la paroi granitique que suit l'eau thermale à son émergence, on voit une croûte blanche peu adhérente, qui en certains endroits atteint 10 centimètres d'épaisseur. Elle est constituée de quartz généralement laiteux et parfois presque hyalin. Ce minéral forme des plaques irrégulières renfermant des géodes dans lesquelles se montrent des cristaux bien développés. Ceux-ci ont la forme ordinaire du prisme hexagonal pyramidé ; leurs faces sont le plus souvent rugueuses, et l'on ne peut y voir

[1] *Comptes rendus*, t. CX, p. 300, 1890.

les stries transversales habituelles qui n'apparaissent que dans certains cristaux limpides très rares. Outre ce quartz compact, il se dépose du quartz pulvérulent, qui est parfois extrêmement ténu et l'on observe tous les intermédiaires entre ces deux termes en passant par des granules et des baguettes allongées à peine agglomérées. En certains points, le quartz offre les formes rhomboédriques de la calcite; il y a donc eu pseudomorphose. On trouve d'ailleurs, à une vingtaine de mètres de distance, également dans le granit, un filon de calcite vraisemblablement dû à la même source qui s'est ensuite déplacée et dont la composition a changé depuis qu'elle coule dans le filon quartzeux dont elle opère le remplissage. La densité des cristaux de quartz est de 2,65, chiffre ordinaire ; on y observe des inclusions liquides mobiles extrêmement nombreuses et remarquables par leurs grandes dimensions ; le mouvement spontané des libelles est très net à un grossissement ne dépassant pas 500 diamètres [1].

Le quartz de Mauhourat est accompagné, mais en faible proportion, d'un minéral talqueux à reflet argentin agissant vivement sur la lumière polarisée et qui recouvre parfois le quartz, ou s'y trouve en inclusions entre des plaques d'orientation optique différentes.

La fluorine est depuis longtemps reconnue comme entrant dans les dépôts actuels de certaines sources, et c'est tout spécialement ce que, dès 1823, Berzélius a reconnu pour le célèbre sprudel, de Carlsbad, en Bohême [2]. Des observations analogues ont été répétées pour Plombières (Vosges), dont les eaux sortent des fissures du granit tapissées de croûtes de fluorure de calcium.

Il est bien remarquable que cette même continuation à l'époque actuelle de filons existant déjà depuis un temps fort long se reproduise pour des espèces très diverses. Ainsi le filon de barytine de

[1] Nous avons admis cette intéressante observation parmi les cas actuels de production de minéraux par voie mixte; il faut cependant noter que l'auteur la rapporte à la voie franchement humide. « La température, dit-il, à laquelle le source de Mauhourat produit le quartz est assez peu élevée pour qu'on puisse admettre que ce minéral peut se former dans des conditions analogues à la température ordinaire. » On verra cependant dans la dernière partie de cet ouvrage que la synthèse du quartz n'a été obtenue jusqu'ici qu'à une température notablement supérieure à celle de l'ébullition de l'eau sous la pression normale.

[2] *Annales de chimie et de physique*, t. XXVIII, p. 374.

de La Malou (Hérault) livre passage à des eaux barytifères qui déposent le sulfate. D'après M. Zepharowitch, les dépôts actuels des sources de Carlsbad contiennent des cristaux microscopiques du même minéral. C'est dans le même gisement que Berzélius a signalé de la célestine actuelle.

Beaucoup de sources chaudes déposent du gypse qui cristallise dans les points que l'eau ne mouille pas constamment et où le minéral produit serait nécessairement dissous très vite. Aussi, dans les Pyrénées, à Eaux-Bonnes, à Cadiac, etc., on trouve à la surface inférieure des dalles recouvrant les griffons de ces sources, en des points que l'eau n'atteint jamais, des cristaux de gypse très nets, dont la production s'effectue par entraînement, molécule à molécule [1].

Du sulfate d'alumine a été indiqué dans les dépôts de diverses sources, comme à San-Miguel, des Açores, par M. Fouqué, et à la Vida, dans la Cordillère du Pérou.

Parmi d'autres sels apportés au jour par les sources thermales, on mentionnera le borax que l'on connaît, par exemple, aux Etats-Unis, dans les Steamboat-Springs, à Sulphur-Bank et à Knoxville. Les sulfates alcalins abondent, et spécialement ceux de sodium, de potassium, de calcium et d'ammonium.

On constate la formation actuelle de la pyrite de fer dans le bassin d'un très grand nombre de sources minérales. C'est ainsi que Lecoq [2] en signale dans les incrustations produites par les eaux de Chaudesaigues [3], de Bourbon-Lancy [4] et de Saint-Nectaire (Puy-de-Dôme). « Nous avons vu retirer des fouilles dans cette dernière localité, dit le savant géologue, de nombreux cailloux de quartz provenant du sol alluvial à travers lequel les eaux s'échappent et ces cailloux étaient tous recouverts d'un enduit mince de fer sulfuré. La plupart étaient noirs ; quelques-uns avaient des reflets métalliques. Le fer pyriteux paraissait s'y être déposé à la manière de l'or et de l'argent dans les appareils de galvanoplastie. »

[1] D'après M. Beaugey. *Comptes rendus*, t. CX, p. 301, 1890.

[2] *Les eaux minérales considérées dans leurs rapports avec la chimie et la géologie*. p. 276, 1864.

[3] D'après Longchamps. *Annales de chimie et de physique*, t. XXXII, p. 260.

[4] M. François a vérifié cette observation.

Parmi les autres sources qui déposent de la pyrite à l'époque actuelle on peut citer celles d'Hammam-Maskoutine, dans la province de Constantine, en Algérie, dont les concrétions calcaires atteignent de si grandes dimensions. Parmi les productions minérales de ces eaux, dont la température à l'émergence est de 95 degrés, on recueille des pisolithes qui, comme le montrent des échantillons conservés au Muséum, sont parfois enveloppés d'une mince couche de pyrite. Les coupes minces pratiquées dans ces pisolites montrent même que quelques-unes d'entre elles présentent entre les couches concentriques blanchâtres de carbonate de chaux des pellicules très minces formées également de bisulfure de fer à éclat cuivreux.

Aix-la-Chapelle[1], Burgbrohl[2], Bourbon-l'Archambault[3] ont procuré aussi de la pyrite de formation fontigénique contemporaine.

La pyrite de formation actuelle a été signalée par Bunsen[4] en plusieurs localités de l'Islande, où des roches volcaniques ferrugineuses sont soumises à la température de 100 degrés et à un dégagement lent d'hydrogène sulfuré.

La dolomie en cristaux parfaitement déterminée s'est déposée d'après M. Moitessier[5], au fond d'une bouteille d'eau de La Malou. M. Stanislas Meunier a eu l'occasion de faire une observation analogue sur une eau rapportée de Kapouran, près de Boghor, à Java, par M. Brau de Saint-Pol Lias[6].

Cette eau, qui se montre à l'analyse comme riche surtout en chlorure de calcium et en chlorure de magnésium laisse par l'évaporation un résidu qui ne se redissout pas entièrement dans l'eau. Le trouble ainsi produit se dissout par l'addition d'une goutte d'acide azotique et le liquide, qui s'est éclairci subitement, se remplit de myriades de petites bulles gazeuses. En séparant ce résidu, on constate au microscope qu'il est entièrement formé de petits rhomboèdres incolores mesurant environ 1 centième de millimètre. Il consiste, pour la plus grande partie, en carbonate de chaux magnésifère.

[1] D'après Nœggerath, *Schweigger Journal*, t. XLIX, p. 200, 1831.
[2] D'après Bischof, *Jahrbuch der chemische Geologie*, t. I, p. 557.
[3] D'après M. de Gouvenain, *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 1267, 1875.
[4] *Annales de chimie et de physique*, t. XXXVIII, p. 401, 1853.
[5] *Procès-verbaux de l'Académie de Montpellier*, p. 18, 1863.
[6] *Comptes rendus*, t. CIII, p. 1305, 1885.

Cette observation très imprévue est à rapprocher de la cristallisation abondante de dolomie parfaitement caractérisée qui s'est spontanément développée dans les bouteilles renfermant l'eau minérale et qui est également sous la forme de rhomboèdres mesurant 7 centièmes de millimètre en moyenne. Ces cristaux sont très actifs sur la lumière polarisée et présentent souvent des franges fines parallèles à leurs contours. On y distingue des inclusions nombreuses, les unes sphériques et gazeuses, d'autres aciculaires noires et opaques,

Les sources thermales déposent le carbonate de chaux avec une très grande fréquence et souvent en quantité extrêmement considérable.

Suivant leur température et les conditions de leur émergence, ce sel est à l'état de calcaire ou à celui d'aragonite. Les eaux de Carlsbad, de Tivoli, d'Hammam-Maskoutine, et bien d'autres sont célèbres par l'activité avec laquelle leurs eaux édifient des amas de calcaire qui prennent souvent par leurs dimensions l'importance de vraies formations géologiques.

A Hammam-Maskoutine, on voit des gradins simulant des cascades pétrifiées et des protubérances coniques, d'une blancheur de neige et qui sont d'un effet fantastique. A Kapouran, Java, qui vient d'être cité pour la dolomie, les sources sortent d'une volumineuse protubérance calcaire qu'elles continuent à édifier. Suivant les points, le calcaire a un aspect variable et on y distingue trois qualités industrielles que des fours convertissent en chaux pour le besoin des constructions. La pierre de la première qualité est largement lamellaire à éclat nacré très cohérente ; celle de la deuxième sorte, encore très solide, est en plaques qui délimitent des vacuoles ayant souvent plus d'un centimètre cube de capacité ; enfin le calcaire de la troisième qualité est poreux, composé de feuillets sinueux parallèles entre eux, qui lui donnent à première vue l'apparence de certains polypiers. On assiste d'ailleurs sur place à la formation de ces feuillets par l'évaporation de la nappe aqueuse dont ils reproduisent pour ainsi dire les ondulations. En lames minces, au microscope, ce calcaire offre une structure dendritique des plus ramarquables qu'on ne peut mieux comparer qu'aux arborisations de givre sur les vitres pendant l'hiver.

Ces diverses formes rappellent jusqu'à un certain point celles des tufs calcaires recueillis dans la partie N.-O. de l'État de Nevada et qui ont été décrites par M. Russel sous le nom de thinolithe [1]. Ici le calcaire se présente comme pseudomorphique de la gaylussite.

A côté des carbonates de chaux il faut mentionner la production actuelle par des eaux chaudes de certaines variétés d'hydrosilicates calciques. Nicklès a décrit sous le nom de plombiérite un minéral de ce genre provenant de Plombières ; M. Stanislas Meunier en a étudié un qui fut rencontré à Carmaux (Tarn) dans une galerie de mine de houille, à 120 mètres de profondeur [2]. Cette galerie, large de 2 mètres, a recoupé, sous l'angle de 40 degrés environ, une fissure orientée sensiblement de l'est à l'ouest et laissant passage à une source thermale. La fissure dont il s'agit, large de 15 centimètres et tapissée d'abondants cristaux blancs ou incolores parfois assez volumineux, était remplie d'une matière gélatineuse d'aspect très spécial.

Celle-ci est sensiblement incolore, sauf dans quelques points, où sont empâtés des fragments verdâtres de la roche encaissante et dans d'autres qui sont teints par une substance ocreuse.

Par la dessiccation cette matière se réduit considérablement de volume et change absolument de caractères extérieurs ; elle est alors opaque, grise ou d'un blanc de lait remarquablement légère et d'une structure fibreuse qui la fait ressembler à de nombreuses variétés d'asbeste. Toutefois il suffit de remettre dans l'eau cette sorte de *carton de montagne*, pour que son état gélatineux primitif se reproduise exactement et l'on peut transformer indéfiniment le carton en gelée et la gelée en carton.

On peut rendre l'aspect gélatineux au produit chauffé au voisinage du rouge. Dans l'eau chaude la substance se gonfle beaucoup, mais paraît ne céder qu'une très faible proportion de chlorure alcalin.

Séchée à 110 degrés, la substance dont il s'agit possède une densité égale à 1,75.

Examinée en lame mince au microscope, la matière paraît entiè-

[1] *Third annual report of the United States geological Survey*. p. 212 et suiv., Washington, 1883.

[2] *Comptes rendus*, t. C, p. 665, 1885.

rement amorphe, si l'on fait abstraction de petits grains de calcite parfois fort nombreux et irrégulièrement disséminés.

Elle est très aisément fusible au chalumeau en un verre bulleux. Le sel de phosphore y révèle la silice.

Traitée par l'acide chlorhydrique, elle donne lieu à une violente effervescence et le liquide se remplit de flocons que tout d'abord on a pris pour de la silice gélatineuse. Mais ces flocons, réunis sur un filtre et séchés, sont aussi fusibles que la matière initiale.

On peut même faire bouillir longtemps le dépôt gélatineux avec l'acide chlorhydrique sans le décomposer notablement.

C'est seulement par la fusion avec le carbonate de baryte que l'attaque peut être complète. On reconnaît alors que la combinaison consiste en un silicate de chaux avec fer.

Les minéraux analogues étant l'okénite et la plombiérite, il convenait de les comparer avec le dépôt de Carmaux. Or, on a trouvé dans celui-ci :

| | |
|---|---|
| Silice | 42.30 |
| Chaux | 30.28 |
| Oxyde de fer | 4.12 |
| Soude | 0.09 |
| Eau | 22.50 |
| | 99.29 |

C'est une composition tout à fait semblable à celle de la plombiérite. Mais les propriétés du nouveau corps sont différentes en ce qui concerne la *structure* et la *résistance* aux acides.

D'ailleurs, son origine est évidemment fort différente : la plombiérite résulte de la réaction exercée par les eaux thermales de Plombières sur les maçonneries romaines. A Carmaux, non seulement il n'existe rien de pareil, mais l'on ne peut même pas supposer que l'eau minérale agisse sur la calcite. Celle-ci en effet se dépose en même temps que le silicate.

Il est en effet reconnu que l'eau de Carmaux renferme sensiblement $0^{gr},34$ de matière fixe par litre, consistant en :

| | | |
|---|---|---|
| Carbonate de chaux | 0.19 | 57.6 |
| Silice | 0.06 | 18.1 |
| Chlorure de sodium | 0.08 | 24.3 |
| | 0.33 | 100.0 |

Le liquide naturel placé dans un long tube et additionné d'acide chlorhydrique dégage de très fines et très nombreuses bulles d'acide carbonique. On n'y a pas trouvé de quantité sensible de fer ni de potasse.

Telle qu'elle a été reçue au Muséum, l'eau de Carmaux tenait en suspension de très nombreux flocons grisâtres, qui, séparés par le filtre et analysés, consistent en un mélange de carbonate de chaux ferrifère et d'hydrosilicate de chaux. Or, ce dernier silicate est immédiatement décomposable, même à froid, par l'acide chlorhydrique, comme la plombiérite. De plus, il se développe un produit tout pareil pour l'aspect dans l'eau naturelle filtrée qu'on soumet à l'évaporation.

Il paraît résulter des observations précédentes que ces flocons sont comme le premier temps du dépôt gélatineux en voie de constitution : et c'est à l'enchevêtrement des filaments que ce dernier doit sa structure feutrée si spéciale. D'après les expériences, la plombiérite ressemblerait au produit qui se forme autour d'un morceau de marbre blanc abandonné dans la solution aqueuse du silicate de soude, tandis que le dépôt de Carmaux serait imité davantage par le précipité auquel on donne lieu quand, dans du silicate de soude, on plonge un tube fêlé renfermant du chlorure de calcium.

Il semblerait qu'en se déposant sur les parois de la fissure de Carmaux le silicate de chaux se tasse progressivement et que, pendant que ses filaments s'enchevêtrent pour donner le feutre décrit plus haut, sa constitution se modifie pour acquérir plus de stabilité chimique.

Quant à l'origine des principes minéraux renfermés dans l'eau de Carmaux, il ne faut pas la chercher dans la *roche verte*. Celle-ci, d'après les études chimiques et microscopiques auxquelles on l'a soumise, constitue une sorte très particulière de grès feldspathique à grains fins, sur lequel on aura l'occasion de revenir ailleurs. Sa densité est égale à 2,67 ; elle est facilement fusible au chalumeau. Dans les régions voisines de la crevasse aquifère, cette roche est pénétrée de calcite au point de faire avec les acides une effervescence très nette. Dans une variété, la chaux carbonatée fibreuse remplit d'innombrables petites fissures toutes parallèles les unes aux

autres, d'où résulte un aspect assez agréable ; d'autres veinules sont constituées par de la sidérose. Mais la substance de la roche ne semble avoir subi nulle part d'altération dont les produits seraient entraînés par l'eau : à peine observe-t-on, en quelques points, la nuance ocracée acquise en s'oxydant par certains éléments chloritiques.

Parmi les autres silicates hydratés et amorphes que déposent les sources thermales, il faut mentionner des silicates d'alumines tantôt simples et tantôt complexes. Berthier a appelé halloysite une matière de ce genre recueillie à Plombières. M. Daubrée en a signalé d'autres exemples à Saint-Honoré (Nièvre)[1], à Bourbonne-lès-Bains et à Bourbon-l'Archambault. C'est près de la même série que se place la stilbite contemporaine découverte par M. Bouis dans une concrétion cristalline de la source d'Olette (Pyrénées-Orientales) et que M. des Cloizeaux a soumise à un examen cristallographique[2].

Enfin il convient, dans cet aperçu sommaire, de montrer que les minéraux filoniens et spécialement les minerais métalliques sont, en beaucoup de points, en voie actuelle d'élaboration sous l'influence des eaux thermales.

Nulle localité n'offre plus d'intérêt à cet égard que les Steamboat-Springs de Nevada et le célèbre *Sulphur-Bank* de Californie si judicieusement étudiés par MM. J. Le Conte et W.-B. Rising[3], à la suite de M. Arthur Philipps[4] et de M. Rolland[5]. On y voit des veines métallifères auxquelles les eaux chaudes procurent un enrichissement continu.

A Sulphur-Bank les sources sortent par une fracture du sol remplie d'un conglomérat dont les fragments sont gréseux et schisteux. Dans les points où l'arrivée du liquide est très active il n'y a entre les blocs rocheux qu'une boue chaude ; mais là où le courant aqueux est lent, les pierres sont fortement agglutinées ensemble par une pâte où la matière argileuse est toute remplie de

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 421, 1876.
[2] *Traité de minéralogie*, t. I, p. 553.
[3] *American Journal of sciences*, t. XXIV, p. 23.
[4] *Quarterly Journal of the geological society of London*, t. XXXV, p. 390, 1879.
[5] *Annales des mines*, t. XIV, p. 384, 1878.

grains de sulfures métalliques, parmi lesquels le cinabre domine de beaucoup. Les espaces entre les fragments sont quelquefois tout à fait remplis par les dépôts dont il s'agit ; mais ailleurs il reste des vides. Dans ce dernier cas, la masse semble à première vue formée exclusivement de nodules de cinabre, mais en brisant ceux-ci, on leur trouve toujours un noyau de roche. Avec le cinabre, qui est très prépondérant, se montrent la pyrite et la silice souvent en lits alternatifs. La silice se présente à tous les degrés de consolidation, depuis l'état gélatineux jusqu'à la forme de calcédoine. On n'y voit pas de soufre libre si abondant au voisinage du basalte altéré.

D'après MM. Le Conte et Rising, cette intéressante genèse de minéraux filoniens suppose la collaboration de deux catégories d'actions chimiques très différentes et même opposées : les unes *primaires* et dérivant de la profondeur, produite par le jaillissement d'eaux souterraines alcalines ; les autres *secondaires* et superficielles produites par des eaux acides s'infiltrant de la surface. Ces dernières trouvent une issue facile dans la structure fissurée du sol. Ceci posé, voici comment les auteurs comprennent le mode de formation des différents produits qui viennent d'être mentionnés :

Les eaux ascendantes contiennent, comme le montrent les analyses, une forte proportion de sulfures et de carbonates de soude et d'ammoniaque avec excès d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique. On y trouve aussi beaucoup d'acide borique. Ces eaux émergeant avec une haute température dissolvent la silice fournie par les roches et l'entraînent, pendant que les roches ainsi privées de leur excès de silice sont réduites à l'état d'une argile onctueuse colorée en bleu par le protoxyde de fer. La silice ainsi arrachée aux profondeurs et charriée vers la surface, est abandonnée par suite du refroidissement et de la diminution de pression (les deux termes essentiels de la voie mixte) et se dépose dans les fissures et les craquellements à l'état de gelée, qui graduellement perd son eau et prend de la cohésion de façon à devenir caséeuse, puis calcédonique.

Les mêmes eaux sulfurées et alcalines doivent tenir aussi en solution des sulfures métalliques et spécialement le cinabre ; c'est ce que des expériences directes ont prouvé à M. George-F. Becker

qui s'est assuré[1] de la solubilité du cinabre dans les dissolutions ammoniacales portées, en tubes scellés, à la température de 145 à 175 degrés.

Par le simple refroidissement le sulfure se précipite entièrement, ce qui explique l'absence complète du mercure dans les eaux de Sulphur-Bank, malgré le soin extrême avec lequel il a été recherché à différentes reprises. On constate à chaque pas, dans le gisement naturel, que le cinabre a été déposé par l'eau en même temps que la silice. Parfois il est enveloppé par cette dernière et ne devient visible que par la section ou par la fracture des échantillons sous l'aspect de bandes et de lignes rouges. Parfois il alterne avec la silice en lits successifs, tapissant les cavités et les fissures.

De même, la pyrite trouvée à l'état de dissémination dans les roches, à toutes les profondeurs, peut avoir été apportée des régions souterraines sous forme de solution dans les eaux ascendantes, puis déposée comme le cinabre, ou bien s'être formée par la réaction des sulfures alcalins sur les silicates ferrugineux des roches, spécialement des laves, comme Bunsen l'a supposé pour les formations islandaises[2], ou enfin s'être constituée par la réduction du sulfate de fer sous l'influence des substances organiques, ainsi qu'on l'observe si fréquemment. Le premier procédé est manifeste, car non seulement la pyrite abonde au-dessous de la lave dans des grès purs exempts de tout autre composé ferrugineux, mais encore on la trouve alternant avec la silice et le cinabre et tapissant les cavités avec une allure telle qu'elle doit nécessairement s'être déposée des mêmes solutions que ceux-ci.

Le soufre est bien connu pour se déposer à l'état de liberté dans toutes les sources contenant de l'acide sulfhydrique. Par son contact avec l'oxygène de l'air, ce dernier gaz est oxydé et son soufre est isolé. Il résulte de là que le dépôt de soufre est toujours très superficiel et laisse rapidement la place aux sulfures métalliques, dès qu'on pénètre dans des régions plus profondes où l'influence de l'air ne peut plus s'exercer. Sa production sup-

[1] *Geology of the quicksilver deposits of the Pacific slope*, in-4°, avec atlas. Washington, 1888.

[2] *American Journal*, t. XVII, p. 450, 1879.

posant l'action de l'atmosphère constitue comme une transition entre l'action des eaux venant des profondeurs et celle des suintements originaires de la surface.

Dans ces derniers se montre l'acide sulfurique, qui est le produit de la combustion complète du gaz sulfhydrique. Le sulfate de fer dérive de l'oxydation des pyrites, qui produit en même temps différents oxydes de fer. Dans tous les cas, l'acide sulfurique attaque les roches et détermine à la fois la production de sulfate d'alumine et d'un résidu de silice pure, pulvérulente et d'un blanc de neige.

Il nous reste à mentionner comme particulièrement remarquable, à côté du dépôt du cinabre, la production, par des eaux actuelles, de la cassitérite ou minerai d'étain jusqu'ici considéré comme essentiellement caractéristique des dépôts métallifères les plus anciens et dérivant de réactions de vapeur très chaudes par l'un des procédés dépendant de la voie sèche. Cette notion résulte de l'examen récemment fait par M. Stanislas Meunier d'échantillons provenant d'Azer Panas, près Cheras, à Selangor, en Malaisie, d'où ils ont été rapportés par M. Errington de la Croix[1]. Ii s'agitde tufs déposés par une source dont l'eau qui est très chaude au moment de sa sortie du sol est parfaitement limpide, inodore et d'une saveur légèrement salée, à peine appréciable. Dès qu'on la chauffe, l'eau se trouble et dégage des myriades de petites bulles gazeuses : le gaz ainsi expulsé, non absorbable par la potasse et incombustible, se comporte comme de l'azote à peu près pur. Le volume recueilli correspond à 10 centimètres cubes environ par litre. On constate, par les sels de baryte, l'absence de sulfates dans cette eau ; mais le nitrate d'argent révèle la présence du chlore et l'oxalate d'ammoniaque celle de traces de chaux. Le poids du chlorure de sodium, mêlé d'une très faible quantité de chlorure de calcium, ne dépasse pas 1 gr. 4 par litre.

Quant à la concrétion pierreuse dont est couvert le rocher autour du point d'émergence de la source thermale d'Azer Panas, c'est une substance d'un blanc grisâtre, à texture lâche et caverneuse,

[1] *Comptes rendus*, t. CX, p. 1083, 1890.

dont la densité est égale à 2,1. En certains points, la masse est tuberculeuse comme les travertins et montre des écailles superposées parfaitement blanches et pointillées de toutes petites dendrites noires. Réduite en poudre et chauffée dans un tube à essais, la matière donne de l'eau ayant une réaction alcaline très évidente sur le papier de tournesol. Un fragment abandonné dans l'acide chlorhydrique est à peine attaqué, même après plusieurs mois de séjour et abandonne seulement au dissolvant quelques légères traces de fer.

L'analyse a été faite par l'attaque au creuset de platine par le carbonate de potasse. La masse bien fondue, reprise par l'eau, a donné par l'acide chlorhydrique un abondant précipité de silice gélatineuse. Le liquide a précipité en brun par l'acide sulfhydrique et ensuite en noir par le sulfhydrate d'ammoniaque. On a reconnu directement des traces d'alumine.

Voici les chiffres obtenus :

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 91.8 |
| Eau . . . . . . . . . . . . | 7.5 |
| Oxyde d'étain. . . . . . . . | 0.5 |
| Oxyde de fer. . . . . . . | 0.2 |
| Alumine . . . . . . . . . . | traces |
| | 100.0 |

C'est donc une sorte d'opale voisine des geysérites, mais très remarquable par la présence de l'oxyde de l'étain, qui sans aucun doute fait partie des petites dendrites noires signalées tout à l'heure.

# CHAPITRE III

## MINÉRAUX ACTUELS DE VOIE AQUEUSE

De toutes parts les régions superficielles du sol nous procurent le spectacle de productions minérales. Beaucoup de sources froides s'entourent de dépôts qui résultent simplement de leur évaporation, et c'est ainsi par exemple qu'auprès de Paris des eaux séléniteuses déposent des croûtes de gypse et que des sources salées, au moins quand les circonstances sont favorables, laissent cristalliser du chlorure de sodium. On conserve au Muséum une poutre recouverte de gros cubes de sel marin et qui provient de la mine de Dieuze, en Lorraine.

Par la perte de l'acide carbonique surabondant, d'autres reproduisent les phénomènes d'incrustation déjà mentionnés pour les thermes, avec cette différence principale qu'ici c'est la calcite qui le plus souvent se dépose au lieu et à la place de l'aragonite. Les tufs de cette catégorie sont très fréquents dans toutes les localités calcaires ; ils atteignent souvent des dimensions considérables. On sait que le même phénomène se traduit dans les cavernes par la constitution des stalactites et des stalagmites. Dans les cavernes très étroites, simples fissures ou crevasses, le produit qui remplit rapidement la solution de continuité se présente comme une veine cristalline et éclaire ainsi par l'observation actuelle l'origine des parties blanches et spathiques des marbres, ainsi que celle des onyx. Entre les grains des sables, c'est encore le même phénomène de précipitation qui amène la constitution des grès à ciment calcaire.

Les eaux aérées déterminent sous nos yeux la production de certaines espèces minérales par voie d'oxydation. C'est surtout à

l'histoire du fer que le fait procure une contribution. La glauconie, de noire devient verte, puis rouge ; la pyrite se résout en limonite.

A la première métamorphose se rattache toute l'histoire des rubéfactions superficielles sur laquelle Fournet a d'abord appelé l'attention et qui récemment a été étudiée en détail par M. Van den Brœck et par d'autres géologues.

« Dans certaines roches contenant des silicates ferreux, tels que la glauconie, dit le savant belge[1], l'oxydation des matières, par suite de l'infiltration des eaux météoriques, met en liberté l'oxyde ferrique qui, s'infiltrant avec l'eau dans toute la masse du dépôt, colore celui-ci de diverses manières d'après le degré d'altération et la quantité des sels ferreux. Ce phénomène s'observe souvent dans les dépôts meubles et perméables très riches en éléments glauconieux, tels, par exemple, que la plupart des couches tertiaires de la Belgique. Ce cas se présente encore dans divers dépôts quaternaires, en Belgique, en France, etc.[2], et en général dans les couches calcarifères contenant des éléments ferreux. L'oxyde ferrique mis en liberté et s'infiltrant dans les dépôts meubles est parfois assez abondant pour donner naissance à des phénomènes de concrétionnement, d'agglutination, etc. Il se forme alors des géodes limoniteuses, de véritables grès ferrugineux, parfois assez riches pour être traités comme minerais. Les grès ferrugineux exploités dans quelques localités de la Campine n'ont pas d'autre origine ; c'est le résultat de la décomposition, par suite d'infiltration, de la glauconie des sables sous-jacents tantôt en place et pliocènes, tantôt remaniés et quaternaires. Le ciment ferrugineux, résultat de la décomposition de la glauconie et des sels ferreux des dépôts calcaires, peut également agglutiner des galets et former ainsi des poudingues récents[3]. »

[1] *Mémoires sur les phénomènes d'altération des dépôts superficiels*, etc., p. 21, Bruxelles, 1881.

[2] L'auteur aurait pu citer également les épais dépôts de sables glauconifères de l'éocène inférieur des départements de l'Oise et de l'Aisne, où les faits dont il s'agit sont visibles à chaque pas. (S. M.)

[3] La production du grès ferrugineux associé à l'*alios*, si connu dans les Landes, se rattache aussi aux infiltrations d'origine superficielle. (Voir une note de M. Faye, *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 245, 1870. (S. M.)

La transformation de la pyrite en limonite, sous l'influence des eaux aérées, se constate aussi de toutes parts et avec des caractères tout à fait analogues aux précédents. C'est à elle qu'il faut certainement rapporter ce fait si fréquent que des formations unies par tous leurs caractères, se scindent pour ainsi dire en deux niveaux superposés dont l'inférieur est bleu, coloré souvent par le fer sulfuré, ainsi qu'Ebelmen l'a directement constaté, tandis que le supérieur est jaune ou jaunâtre, coloré par la limonite.

Ainsi, comme M. Vezian le fait remarquer dans son *Prodrome de géologie*, en Franche-Comté, les marnes bleues du terrain oxfordien supportent le terrain à chailles qui est roux. De même, le terrain miocène des bords de la Méditerranée se divise en deux étages : le bleu est affecté plus spécialement à l'étage miocène inférieur, et le jaune à l'étage miocène supérieur. Dans le bassin de la Gironde, les faluns jaunes se placent au-dessus des faluns bleus. Le terrain subapennin des bords de la Méditerranée débute par une puissante masse de marnes bleues au-dessus desquelles viennent des sables quartzeux jaunâtres. En Suisse comme en Ecosse, un dépôt glaciaire jaune recouvre un dépôt d'argile bleue ; et dans les *pans* de l'Afrique du Sud le sable diamantifère jaune vers les affleurements (*yellow ground*) est constamment bleu en profondeur (*blue ground*). Enfin on citera encore à cette même occasion un fait d'observation facile aux portes mêmes de Paris. Il s'agit des marnes bleues qui accompagnent le gypse et qui sont traversées en sens divers de fines fissures. Or, on reconnaît que, le long de ces fissures, c'est-à-dire là où l'air et les eaux aérées ont pu pénétrer, la roche a perdu sa couleur bleue et est devenue jaune.

En bien des régions, l'oxydation de la pyrite de fer donne lieu non seulement au dépôt de la limonite, mais à la minéralisation de sources qui peuvent être appliquées à la thérapeutique. Les sources d'Auteuil sont alimentées par des infiltrations qui vont se charger de sulfate de fer au contact du fer sulfuré disséminé dans l'argile plastique. Dans les Ardennes, les schistes phylladiformes du Laifour fournissent une source à saveur d'encre très marquée et dont les abords se signalent par la nuance rougeâtre de la limonite fraîchement déposée. Un grand nombre de sources ferrugineuses froides ont la même origine.

La quantité de limonite ainsi produite est assez grande pour donner lieu à des gîtes exploitables et certainement une partie du fer des prairies, des marais, etc., est produite par la réaction dont il s'agit. Il faut ajouter qu'une autre partie, mais certainement moindre, peut être rattachée à certains phénomènes de physiologie végétale.

Les eaux aérées trouvent à s'employer d'une façon particulièrement efficace à l'affleurement des filons métallifères et dans cette situation elles procèdent à l'élaboration d'une foule d'espèces minérales. Ainsi les filons de pyrite de fer sont couronnés d'un « chapeau » de limonite dont l'origine n'est pas douteuse. Les filons d'argent ont le chapeau rouge, que les mineurs américains appellent *pacos;* les filons de cuivre sulfuré sont, vers l'affleurement, composés de malachite et d'azurite; ceux de plomb par de la cérusite et de l'anglésite. Les sels métalliques solubles, en s'infiltrant dans les parties basses, peuvent réagir sur les sulfures et engendrer des espèces nouvelles[1] ou sur les roches encaissantes et déterminer de vraies épigénies, par exemple celle du gypse aux dépens du calcaire et bien d'autres.

Comme contre-partie de ces oxydations, on peut enregistrer des réductions opérées dans le sein des roches sous l'influence de matières organiques qui se brûlent lentement. Nul doute que le sulfure de calcium et l'hydrogène sulfuré qui donnent leurs qualités aux eaux d'Enghien ne résultent de la réduction du gypse ou sulfate de chaux par des matières végétales associées aux masses éocènes sous la forme de débris ligniteux.

M. Ed. Palla a signalé[2] la formation actuelle de la marcassite par pseudomorphose de débris végétaux dans un marais de Marienbad, dont les eaux et le fond sont riches en sulfate de fer.

Dans le bassin des mers et sur leurs bords des productions minérales ont également lieu en grand nombre. On doit y rattacher la cristallisation du sel gemme dans les points où des portions d'eau subissent une évaporation avancée.

La mer Morte, les lacs d'Ourmiah, d'Elton et de Van, en Asie, le grand lac salé de l'Utah, en Amérique, doivent être cités à cette

[1] Voir plus loin les expériences à cet égard, dans le troisième livre du présent ouvrage.

[2] *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, I<sup>er</sup> volume de 1887, p. 5.

occasion. Ainsi, le lit du lac d'Elton consiste en puissantes assises de sel, auxquelles vient chaque année s'ajouter un nouveau sédiment. En hiver, les ruisseaux qui débouchent dans ce petit bassin fermé apportent une certaine quantité de saumure qui s'évapore ensuite pendant les chaleurs, en laissant sur le sol une couche de cristaux de plusieurs centimètres d'épaisseur. En été, lorsque les plages restent à découvert, on les voit s'étendre à perte de vue comme un immense champ de neige. Tous les ans, on extrait du lac d'Elton plus d'un million de quintaux métriques de sel, et cependant la teneur de ses eaux n'a point diminué d'une manière appréciable[1].

En étudiant ces faits, on constate qu'il est accompagné ou précédé plutôt de la cristallisation du sulfate de chaux hydratée ou gypse et de sulfate de magnésie[2] parfois aussi à celle du calcaire.

D'après M. Baret[3], le gypse occupe dans les marais salants de Batz (Loire-Inférieure) une surface considérable, plusieurs centaines de mètres carrés, et peut-être beaucoup plus. Ce gypse affecte généralement la forme lenticulaire; la grosseur des cristaux, qui est assez variée, ne dépasse pas 3 à 4 centimètres; les macles sont nombreuses, les groupes de cristaux pèsent parfois 8 à 10 kilogrammes.

Dans la mer des Antilles, les flots sont à 32° et déposent en abondance par évaporation le calcaire qu'ils dissolvent. Celui-ci cimente le sable des grèves et donne lieu rapidement à des roches aussi dures que nos meilleures pierres de construction. Sur les côtes de l'Ascension, Darwin a trouvé un de ces calcaires dont la densité, égale à 2,63, est analogue à celle du marbre de Carrare. En plusieurs endroits de la Côte Ferme, on exploite activement des carrières de ces pierres marines pour les constructions, et les excavations sont promptement remplies par de nouveaux matériaux. Les nègres donnent à ces roches qui semblent renaître d'elles-mêmes le nom de *Maçonne-Bon-Dieu*. Sur les rives de la mer Rouge, les blocs de roche apportés par les torrents sont en quelques semaines

[1] E. Reclus. *La Terre*, t. I, p. 581, 1868.

[2] Tietze. *Theorie der Entstehung der Salzsteppen*, Jahrbuch der KK. geolozischen Reichsanstaldt, t. XXVII, 4e fascic., p. 360, 1877.

[3] *Bulletin de la Société de Minéralogie*, t. XI, p. 295, 1888.

compris dans un solide conglomérat. Le calcaire de précipitation qui cimente ces roches de formation actuelles empâte en même temps tous les objets que le sable peut contenir et, entre autres, des armes, des ustensiles et même des os humains. On connaît le célèbre squelette de Caraïbe, exposé au British Muséum et figuré partout, qui fut pris d'abord pour celui d'un homme fossile. La constatation de son origine récente fournit même une arme aux adversaires de l'ancienneté de l'homme et retarda par conséquent l'admission, dans la science, d'une des découvertes les plus intéressantes.

Dans les mers moins chaudes, le même phénomène se reproduit encore quelquefois, bien que sur une échelle moins grande. Par exemple, sur les côtes septentrionales de la Sicile, les eaux à 18 degrés déposent entre les galets du littoral un ciment calcaire qui les convertit en poudingues. On peut en voir de très beaux spécimens au Muséum. Sur la côte française elle-même de la Méditerranée, des faits analogues se développent; des calcaires coquillers et sableux de cimentation actuelle peuvent être recueillis dans maintes localités et le Muséum de Montpellier conserve une pièce de canon recouverte d'incrustation calcaire. Enfin, de plus en plus rare vers le nord, le phénomène a lieu encore dans l'Atlantique, à Royan et même dans la mer du Nord, à Elseneur, où des pierres contiennent d'anciennes monnaies danoises.

Il faut noter, d'ailleurs, que la matière à laquelle donne lieu l'évaporation de la mer n'est pas toujours du calcaire pur. Sur nos côtes méditerranéennes, c'est fréquemment une substance ayant l'apparence et l'éclat d'un verre silicaté ainsi qu'on peut le voir sur des échantillons déposés au Muséum par M. Stanislas Meunier qui les a recueillis dans les célèbres grottes de Menton. On lui a donné le nom de *pélagosite*, et S. Cloez[1] y a trouvé, avec 92 p. 100 de calcite, 1,22 de silice, 0,71 de matière organique et 4,56 d'eau.

Au bord des grands lacs salés, on voit souvent se précipiter avec la chaux carbonatée une plus ou moins grande quantité de carbonate de magnésie. A la mer Morte, le gypse abonde avec le bitume

[1] *Bulletin de la Société géologique de France*, 3e série, t. VI, p. 84.

et au grand lac salé de l'Utah le calcaire en oolithes très remarquables.

L'acide carbonique contenu dans les eaux de pluie peut déterminer la production de certaines espèces minérales, avant tout, de celle des argiles aux dépens des roches feldspathiques. Dans son beau Mémoire intitulé : *Recherches sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates*[1], Ebelmen a étudié cette question d'une manière très générale. En comparant dans leur ensemble la composition chimique des roches ignées et celles des terrains stratifiés, on voit que, dans les premières, toutes les bases se trouvent au même état de combinaison. tandis que dans les formations sédimentaires on retrouve à la vérité les mêmes éléments, mais à des états de groupement beaucoup plus simples ; et le mode de combinaison, au lieu d'être uniforme pour toutes les bases, est essentiellement variable d'une base à l'autre, suivant l'énergie des affinités de chacune d'elles.

Après avoir indiqué l'état et les combinaisons de la silice, de la chaux, de la magnésie, du fer et du manganèse dans les dépôts aqueux, l'auteur fait voir que ces derniers renferment tous les éléments des roches ignées et, de plus, des acides qui n'existaient dans celles-ci qu'en faible proportion. « Or, dit-il, si les terrains de sédiment avaient été produits par une simple désagrégation des roches d'origine ignée, il est évident qu'on retrouverait dans les roches arénacées, les argiles par exemple, les mêmes éléments que dans les premières, dans les mêmes proportions et dans le même état de combinaison. Or, les argiles sont de véritables combinaisons, en proportions variables, de silice, d'alumine et d'eau et elles possèdent des qualités physiques et chimiques fort différentes de celles qui appartiennent aux silicates des roches ignées. Nous sommes donc en droit d'en conclure que la destruction de celles-ci a été accompagnée, dans la plupart des cas, de la décomposition des minéraux qui les constituaient. »

Ebelmen, examinant les minéraux et les roches dans leurs altérations, puis cherchant quelles sont les modifications qu'ils ont subies dans leurs éléments constituants depuis l'état parfait

[1] *Ann. des Mines*, 4e série, t. VII, p. 1, 1845. — *Comptes rendus*, t. XX, p. 1415, 1845.

jusqu'à une entière décomposition des silicates par les agents atmosphériques, arrive à reconnaître :

1° Que dans la décomposition des silicates contenant de la chaux, de la magnésie, des protoxydes de fer et de manganèse, sans alumine, on trouve constamment que la silice, la chaux et la magnésie tendent à disparaître complètement par le fait de la décomposition. Mais tantôt le fer et le manganèse restent dans le résidu à un état d'oxydation supérieur au protoxyde (bisilicate de manganèse, bustamite), tantôt ils disparaissent comme les autres bases (péridot, augite du basalte d'Auvergne);

2° Que, dans la décomposition des silicates contenant de l'alumine et des alcalis avec ou sans autres bases, l'expérience prouve que l'alumine se rencontre dans le produit de la décomposition en retenant une portion de la silice et en fixant une certaine quantité d'eau, et que les autres bases sont entraînées avec une grande partie de la silice. Le produit final de la décomposition se rapproche de plus en plus d'un silicate d'alumine hydraté. Ce principe comprend, comme cas particulier, la décomposition du feldspath et sa transformation en kaolin.

Berthier, Forchhammer, Alex. Brongniart, Malagutti expliquaient la décomposition du feldspath par le dédoublement de sa molécule en silicate alcalin entraîné par l'eau et en silicate d'alumine demeurant comme résidu. La soustraction de la silice avait été considérée comme la conséquence de la présence de l'alcali; mais Ebelmen a fait voir que les silicates sans alcalis peuvent perdre leur silice aussi facilement et plus complètement même que les feldspaths. Aussi attribue-t-il l'entraînement de la silice, à sa solubilité, à l'état naissant, dans l'eau pure ou chargée d'acide carbonique. Il démontre ensuite les diverses circonstances du phénomène et prouve que, quant à l'alumine, qui n'est soluble ni dans l'eau pure, ni dans l'eau chargée d'acide carbonique, elle forme le résidu insoluble de la décomposition en retenant une certaine quantité de silice pour constituer une argile.

Passant aux actions chimiques auxquelles on peut attribuer la décomposition des silicates, il rappelle l'opinion de Fournet[1] et

[1] *Annales de chimie et de physique*, t. VI, p. 217, 1834.

pense qu'en effet l'acide carbonique et l'oxygène peuvent produire la décomposition des silicates, et il fait remarquer que de ces actions, il doit résulter des sels solubles que les eaux entraîneront dans le réservoir commun. Il se formera des carbonates terreux, des argiles et des grès de composition infiniment variée quant à la proportion des éléments qui les constituent.

Enfin, l'auteur termine par l'examen des relations qui existent entre les altérations des silicates et la composition de l'air atmosphérique, ainsi que par celui des causes générales qui tendent à modifier cette composition.

Il importe d'ajouter que, dans maintes circonstances, la production actuelle des argiles par l'attaque des feldspaths soumis à l'action des eaux météoriques est extrêmement active. « Dans les carrières ouvertes depuis un petit nombre d'années, dit d'Aubuisson [1], les minéralogistes ont souvent bien de la peine à pouvoir prendre un échantillon de granit assez frais pour pouvoir être conservé dans leurs cabinets. Dans un chemin creux, ouvert à l'aide de la poudre depuis six ans, j'ai vu des granits entièrement décomposés jusqu'à trois pouces de la surface. La profondeur à laquelle se fait sentir la décomposition est quelquefois de plusieurs pieds. Dans quelques terrains granitiques de l'Auvergne, du Vivarais, des Pyrénées-Orientales, etc., etc., on croit fréquemment être sur de grands tas de gravier, tant la décomposition y est complète et profonde. »

Des blocs de granit enfouis dans un sol humide s'altèrent très rapidement : témoins les meules en granit kaolinisé rencontrées dans les fouilles d'Alise Sainte-Reine et datant du temps de Jules César. Becquerel a signalé la kaolinisation du granit de la cathédrale de Limoges [2].

Dans leur beau Mémoire sur les roches plutoniennes de la Belgique et de l'Ardenne française, MM. de la Vallée Poussin et Renard ont étudié avec attention la kaolinisation du pórphyre de Quenast. « Une curieuse circonstance, disent-ils [3], c'est que le degré d'altération des blocs et des sphéroïdes superficiels des car-

[1] *Traité de géognosie*, t. I, p. 144, 1819.
[2] *Bull. de la Soc. des sciences naturelles*, 20 déc. 1833.
[3] P. 5 (en note). in-4°, Bruxelles, 1876.

rières de Quenast dépend avant tout de l'épaisseur des couches meubles et argileuses qui les surmontent. En dessous de 4 à 5 mètres de sable et d'argile ils peuvent être exploités avec avantage. Contrairement à ce que dit M. d'Omalius[1], cette roche subit donc fortement les actions atmosphériques *actuelles.* »

On pourrait multiplier indéfiniment les exemples analogues de production contemporaine d'argile, non seulement à l'aide des roches granitiques, mais aussi à l'aide des schistes anciens[2].

C'est à des faits du même ordre qu'il faut rattacher la genèse de la limonite ou hydrate ferrique aux dépens des massifs d'oligiste ou de sidérose sur lesquels peut s'exercer longtemps l'activité chimique de l'atmosphère.

Des précipitations sous-marines donnent lieu à la production de diverses espèces minérales contemporaines, parmi lesquelles l'une des plus intéressantes est certainement la substance noirâtre, signalée à la suite des sondages dans les abîmes pélagiques et qui porte maintenant le nom anglais, devenu cosmopolite, de *wad*, mais où figurent aussi des argiles spéciales et même, d'après quelques observateurs, des zéolithes (christianite) parfaitement cristallisées.

L'argile dont il s'agit se signale, avant tout, par sa couleur rouge et elle constitue, d'après MM. Murray et Renard[3], un trait tout à fait caractéristique des grands fonds. D'après ces géologues, cette argile est un produit direct de l'altération des roches basiques qui tapissent le fond de la mer, telles que la hyalomélane et la tachylite, qui sont des verres volcaniques. « Malgré la basse température qui règne sur le lit de l'océan, ajoutent-ils, ces réactions chimiques y donnent cependant naissance à des minéraux nettement cristallisés et que l'on doit considérer comme l'un des produits les plus remarquables de l'action des eaux marines sur les matières volcaniques en décomposition. Ces cristaux sont des zéolithes, que l'on trouve avec la plus grande abondance dans les aires à argile rouge du centre du Pacifique. Ils sont libres dans l'argile et se présentent sous la forme de cristaux simples, maclés

[1] *Mémoires pour servir à la description géologique des Pays-Bas, de la France et de quelques contrées voisines*, p. 48, Namur, 1828.

[2] Firket. *Annales de la Société géologique de Belgique*, t. I, p. 60, 1874.

[3] *Bulletin du Musée royal d'histoire naturelle de Belgique*, t. III, p. 35, 1884.

ou groupés en sphérules dont le diamètre dépasse à peine un demi-millimètre. L'examen cristallographique et chimique montre qu'on doit les rapporter à la christianite. On sait la facilité avec laquelle les zéolithes cristallisent dans les vacuoles des roches éruptives qui se décomposent : les cristaux de christianite, que l'on observe en grand nombre dans l'argile du Pacifique, auront été formés de même aux dépens des matières répandues sur le lit de cet océan. »

Quant à la substance noire désignée plus haut sous le nom de wad, elle constitue des nodules d'oxyde hydraté de fer et de manganèse. Ces nodules sont répandus sur toute la surface du fond des mers ; et un fait aussi intéressant que leur universalité dans l'océan, c'est que les nodules manganifères ne se trouvent dans tout leur développement que dans les aires à argile rouge. « Ceci, suivant MM. Murray et Renard, nous montre bien des relations d'origine, car nous trouvons précisément dans les régions à argile rouge avec nodules de manganèse, des couches de laves pyroxéniques en voie de décomposition ; ces laves renferment des silicates à base de manganèse et de fer, tels que l'augite, la hornblende, le péridot, etc., et des verres basiques facilement altérables, qui contiennent tous les éléments de ces minéraux. »

Ces concrétions ferro-manganésifères se développent, dans les zones très profondes, autour de centres, les uns organiques, les autres inorganiques. Leurs formes et leurs dimensions sont très variables. Parfois, la variété à structure terreuse (ouateuse), qui mérite le nom de *wad*, passe à des variétés plus pures d'oxyde hydraté de manganèse à cristallisation fibro-radiée. Leur mode de formation paraît se rattacher à celui des enduits manganeux si fréquents dans les roches, et spécialement des dendrites, ainsi que nous aurons l'occasion d'y revenir.

Nombre d'efflorescences continentales doivent être mentionnées parmi les genèses contemporaines d'espèces minérales.

L'exemple le plus anciennement connu est fourni par le carbonate de soude désigné par les minéralogistes sous le nom de natron. Il forme à la surface du sol dans les plaines de la basse Egypte des croûtes qui, comme on s'en est assuré, résultent de la réaction mutuelle du carbonate de chaux et de sel marin. M. de

Montdésir a publié à l'occasion de ces phénomènes plusieurs notes intéressantes [1]. Les efflorescences, exploitées avec avantage; sont désignées par Hérodote sous le nom de nitre qui ne leur convient aucunement. Le natron est souvent mêlé d'un autre carbonate de soude peu différent pour la composition et que Klaproth a distingué sous la qualification commerciale de trona avec laquelle il nous vient du Fezzan; en Colombie, où on l'exploite aussi, il s'appelle urao.

Au Pérou, la nitratine ou nitrate de soude plus ou moins mélangé de chlorure de sodium résulte également de l'évaporation actuelle d'eaux salées. Les dépôts ont en quelques lieux une puissance considérable et fournissent à une exploitation active [2].

Le guano est constamment associé à ces produits et il mérite d'être cité comme exemple de production actuelle d'une série de minéraux ayant avec la phosphorite et l'apatite des analogie assez intimes pour qu'il soit légitime de tirer de son étude des documents sur l'histoire de ces derniers. C'est comme appendice aux amas de guano qu'il faut mentionner l'accumulation dans la mer ou sur les côtes de déjections de poissons ou de débris d'animaux divers donnant également des phosphates à la suite de réactions plus ou moins complexes.

Des ossements humains provenant de Solutré, près Mâcon (Saône-et-Loire), ont montré à M. Gonnard [3] des lamelles cristallisées blanches où l'analyse chimique reconnut du phosphate de chaux pur.

A côté des efflorescences de natron et de nitratine, nous mentionnerons celles dont le borax constitue la substance. On les recueille sous le nom de tinkal dans les montagnes du Thibet et sur les bords de certains lacs dont les berges en sont tout encroûtées et dont les eaux en sont chargées.

Bien des efflorescences sur les laves de substances solubles dans l'eau pourraient être citées ici, par exemple, celle de l'arcanite ou potasse sulfatée.

[1] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. Séance du 31 mai 1887.

[2] Voir l'étude de M. le Dr THIERCELIN sur le nitrate de soude de la province de Tarapaca (Pérou). *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XIII.

[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. XII, p. 464, 1889.

Parmi les espèces minérales de constitution actuelle, il faut citer certains bitumes qui parviennent au jour avec de l'eau salée dans une foule de localités d'Europe, d'Asie et d'Amérique. Comme type, on peut rappeler la description donnée par Pallas [1] pour la source de Baituganbasch, en Russie.

L'eau, d'après son récit, se couvre dans le petit bassin d'un asphalte noir très tenace, très gluant, qui a la couleur et la consistance d'un goudron épais et qui, toutes les fois qu'on l'enlève, se forme de nouveau en très peu de jours. Quoiqu'il n'y en eut que quinze environ en tout, que l'asphalte eut été enlevé du bassin lorsque Pallas s'y rendit, il put néanmoins en faire prendre environ six litres, sans compter tout ce qui, vu sa ténacité, s'était attaché à différents corps étrangers. « Il y en avait au delà d'un doigt d'épaisseur attenant à la montagne ; mais cette épaisseur allait toujours en diminuant jusque vers l'écoulement du bassin, ce qui prouverait que l'eau en entraîne toujours une partie en s'écoulant. Toute la cavité de la source est tapissée de cet asphalte, et le lit de terre dans lequel cette cavité se trouve, et qui s'étend vraisemblablement bien avant dans la montagne, en est entièrement pénétré. Après qu'on a fait enlever l'asphalte de dessus la surface de l'eau, on le voit se couvrir encore d'une huile de pétrole singulièrement fine, très forte et très pénétrante qui, quoiqu'en petite quantité, s'enflammerait très facilement sur la surface de l'eau qu'on tirerait du bassin avec cette huile. »

Depuis l'époque de Pallas, d'innombrables sources bitumineuses ont été étudiées en détail, et la connaissance qu'on en a acquise a conduit à augmenter de beaucoup les exploitations de la région caucasienne et à entreprendre celle des gîtes oléifères de Pensylvanie, en Amérique.

Des minéraux de formation actuelle imprègnent le sol autour des points d'émergence des sources de pétrole, spécialement dans la région Caspienne et en Galicie. L'un des principaux est l'ozocérite qui résulte d'une évaporation pure et simple de cette substance d'abord dissoute dans des véhicules très volatils. Parmi les autres, il faut citer le gypse, le sel gemme, l'hydrogène carboné,

[1] *Journal de physique*, t. XXI (Supplément), p. 381.

l'acide sulfhydrique et même la silice hydratée ou opale, comme on le voit par exemple à Pont-de-Château dans le Puy-de-Dôme. Les fissures tapissées de bitume, dont l'eau qui sort du sol est encore si fortement chargée, présentent des petites pustules hémisphériques d'hyalite dont l'accroissement et la multiplication actuelle est loin d'être improbable[1].

Notre revue rapide des minéraux en voie actuelle d'élaboration serait bien incomplète si nous ne mentionnions, au moins en passant, les masses minérales qui sont l'œuvre des êtres vivants. Les animaux et les plantes fabriquent des massifs entiers de roche, non seulement par l'accumulation de leurs dépouilles, mais même durant leur vie en fixant dans leurs tissus des éléments nouveaux. Les madrépores en général et les coraux en particulier procèdent ainsi à l'édification d'atolls et de récifs qui sont identiques à de remarquables accidents enfouis dans les couches du sol de différents âges, dans le terrain jurassique spécialement et dans les terrains dévonien et carbonifère comme M. Ed. Dupont l'a reconnu avec tant de sagacité pour une partie de la Belgique[2]. Les nullipores et les millepores et d'autres algues calcaires constituent à cet égard parmi les plantes et bien que sur une échelle fort atténuée le correspondant de ces « constructeurs de continents ».

Beaucoup d'éponges savent se tisser un élégant squelette de quartz plus ou moins hydraté, plus ou moins voisin de l'opale et c'est le cas pour les euplectelles et pour d'autres formes analogues. Les diatomées en font autant dans le domaine botanique et dans des régions beaucoup plus élevées de la série des plantes un certain nombre de graminées, et avant tout les bambous secrètent, sous la forme de *tabaschirs* de vraies stalactites siliceuses parfois volumineuses.

Le microscope décèle dans les cellules des plantes un certain nombre de productions minérales parfois cristallines désignées sous le nom général de *raphides* ou de *cystolithes*. La plupart sont de composition organique, mais quelques-unes sont vraiment de

[1] Lecoq. *Les eaux minérales considérées dans leurs rapports avec la chimie et la géologie*, p. 86 et 246, 1864.

[2] *Bulletin de l'Académie royale de Belgique.*

notre domaine et par exemple la calcite qui se rencontre très fréquemment. Les caryophyllées et spécialement les saponaires, élaborent du gypse cristallisé que l'on trouve en petites druses dans les cellules de son tissu cortical.

Les *sulfuraires* sont des algues microscopiques qui jouissent de la propriété de réduire certains sulfates minéraux et de réaliser ainsi la synthèse des sulfures alcalins, d'acide sulfhydrique et même de soufre libre. On les rencontre sous la forme de dépôts visqueux dans le bassin de beaucoup de sources sulfurées sodiques et spécialement de celles des Pyrénées; MM. Kutzing et Montagne en font une espèce de conferves sous le nom de *Leptomites sulfuraria*. Lors du percement du tunnel du Saint-Gothard, le Dr Stapf a signalé des eaux sulfureuses qui déposaient sur les parois de la galerie une matière visqueuse et transparente où le microscope a permis de discerner une bactérie renfermant du soufre [1].

On trouvera certainement d'autres cas où des micro-organismes interviennent dans la production des minéraux, et c'est ce qui permet d'affirmer les intéressantes observations de M. le Dr Raphaël Dubois, dont nous aurons à parler plus loin sur la synthèse de la malachite par des moisissures.

Nous aurons épuisé cette partie biologique de notre sujet, partie sur laquelle nous devons nous interdire d'insister, quand nous aurons signalé la part que les géologues américains sont disposés à attribuer à l'activité des algues dans la production de certains travertins calcaires ou siliceux [2]. Parmi les premiers, il convient de citer spécialement ceux qui sont si prodigieusement abondants à Main-Terrace, une des sources chaudes de Mammoth sur une surface de près de 8 acres et qui prennent des aspects si pittoresques au Pulpit Basin. M. Walter Harvey Weed accumule les observations, dont la conclusion est que le dépôt de la substance minérale est dû à l'activité des algues qui abondent dans toutes les eaux chaudes et dont les caractères extérieurs varient extrêmement avec les conditions du milieu. Si la température dépasse 150° Farh, on ne voit que des filaments blancs

[1] *Comptes rendus*, t. XC, p. 492.
[2] *Ninth annual report of the United States geological Survey*, p. 630, 1889.

généralement revêtus d'une couche de soufre ; mais dans les points où l'eau est plus ou moins chaude, on trouve une végétation d'un vert pâle avec une proportion plus ou moins grande d'algues rouges, suivant la rapidité des courants aqueux. Dans un courant rapide, les algues sont filamenteuses, tandis que dans les eaux tranquilles des fils s'unissent entre eux de façon à constituer des membranes ou des masses gélatineuses généralement gonflées de bulles de gaz. Quand le dépôt de roche est rapide, les plantes y sont encastrées, de façon que seules leurs extrémités émergent du travertin.

La source Orange montre bien l'association des différentes variétés d'algues. Ce cratère a édifié un monticule de 15 pieds de hauteur sur 20 à 25 de large et 50 de long avec un sommet doucement arrondi et des versants rapides. L'eau s'échappe par divers petits cônes placés sur le sommet et qui sont échelonnés le long du plus grand axe du monticule, l'un d'eau fournit la plus grande masse du liquide en un jet qui a près d'un pied de hauteur. La température n'est que de 140° F. et le jaillissement résulte évidemment d'un dégagement gazeux ou de la pression hydrostatique. Tombant dans un petit bassin, l'eau s'écoule par un réseau d'étroits canaux où elle ne fait plus qu'une mince couche ; elle a une forte odeur sulfureuse et elle dépose beaucoup de soufre. Les surfaces submergées sont noires avec des grappes de filaments couverts de soufre attachées au fond et sur les parois des canaux. Près du griffon ce sont les seules algues, mais dès que l'eau se refroidit, on voit apparaître les plantes plus vertes ; les rouges se montrent à l'extrémité des canaux et c'est à leur abondance que la source doit son nom. Enfin là où la température est encore plus basse c'est-à-dire à 90° F, les eaux ne contiennent plus que des algues brunes qui constituent un revêtement velouté à la roche ; au-dessous de 85° F., elles disparaissent à leur tour.

Jusqu'ici on n'attribuait le dépôt du calcaire dans les sources incrustantes qu'à l'une ou l'autre des quatre causes suivantes : 1° la diminution de pression ; 2° le dégagement de l'acide carbonique au contact de l'air ; 3° l'évaporation ; 4° l'échauffement. L'auteur y ajoute le développement de la vie végétale. On sait depuis longtemps que beaucoup de plantes savent extraire le

calcaire des eaux : c'est le cas des corallines dans la mer et des charagnes et de quelques mousses dans les eaux douces. M. Ferdinand Cohn[1] a fait voir que la vie des algues est un facteur important dans le dépôt des travertins. Si l'on presse ces algues entre les doigts, on en sépare un sable dont chaque grain est un cristal de chaux carbonatée. Ces grains s'accroissent progressivement, puis se soudent entre eux par l'interposition du ciment calcaire, dont la précipitation est déterminée avant tout par la porosité des sables fabriqués par les plantes. Dans les oscillaires de Carlsbad, les cristaux se forment dans le tissu visqueux contenu dans les cellules ; dans les *Halimeda*, le carbonate de chaux constitue un revêtement criblé sur l'extrémité des filaments végétaux ; dans les *Acetularia*, il se montre comme un tube sur l'axe de la plante. Dans les *Chara*, la chaux est séparée dans les parois cellulaires et dans les *Corallina* on la trouve à l'intérieur des cellules.

Dans les sources américaines on retrouve les mêmes faits et M. Weed montre que l'incrustation par l'intermédiaire des algues se distingue nettement de toutes les autres en se produisant au *fond des bassins* aussi bien qu'à la surface. Ainsi les sources de Main sont employées, comme toutes les eaux incrustantes, à fabriquer des objets pétrifiés que l'on vend aux touristes : des fers à cheval, des pommes de pins, des bouteilles sont rapidement revêtus d'une couche de marbre ; mais il faut pour cela placer ces corps dans des points où l'eau qui les mouille puisse aussi s'évaporer ; si on les place dans un bassin un peu profond ils ne se recouvrent d'aucune incrustation, et cependant c'est là que le dépôt du travertin par les algues est le plus rapide.

La production d'un travertin siliceux par l'intermédiaire de la vie des plantes a été observée dans beaucoup de sources du Parc National, dont les eaux sont alcalines, et, par exemple, dans le Upper Geyser Basin de la rivière Firehole. Dans ces cratères l'eau est si merveilleusement limpide qu'on peut voir tous les détails du fond à 20 pieds et plus au-dessous de la surface. Dans les sources les plus tranquilles et dont la température n'excède pas

[1] *Die Algen der Karlsbader Sprudel, mit Rücksicht auf die Bildung des Sprudel sinters*, Abhandlungen der Schless. Gesell , pt. 2 Nat., p. 35, 1862.

150° F., le bassin est souvent tapissé d'une végétation plus ou moins abondante d'algues dont les teintes orangée, rouge, jaune, brune ou verte ajoutent un nouveau charme à son aspect ; c'est de là que tirent leur nom la Source de Saphir, la Gloire du Matin, la Source Chromatique ; beaucoup d'autres, tout aussi belles, n'ont pas encore de nom. Jusqu'ici le dépôt de la geysérite a surtout été attribué à la diminution de la pression, au refroidissement, à des réactions chimiques ou à l'évaporation. D'après M. Weed, il faut y ajouter, comme pour le calcaire, l'intervention de la vie végétale.

Des algues se rencontrent dans toutes les sources siliceuses du bassin du Geyser Supérieur dont la température n'est pas trop élevée, c'est-à-dire jusqu'à 185° F. (84° C.). A 140° F. (60° C.), les plantes sont bien développées et facilement déterminables, constituant des filaments verts ou des lames rouges ou brunes, rappelant très exactement les plantes marines de nos côtes. Souvent ces algues sont si fortement imprégnées de silice qu'on a peine à reconnaître leurs caractères même sous le microscope et leur couleur seule en révèle quelquefois la présence. Cette couleur semble dépendre avant tout de la température de l'eau ; de telle sorte que dans une même pièce d'eau les zones de températures diverses se signalent par des colorations spéciales : c'est de là que viennent les appareils si merveilleux du lac Prismatique, dans le bassin de Midway.

Dans ces sources on voit se déposer et croître rapidement un travertin siliceux dont la vie des algues détermine le dépôt : à la source d'Emeraude le fait est spécialement net, aucune cause perturbatrice n'intervenant. Le bassin de cette source, dont le nom vient de son admirable transparence et de sa splendide couleur verte, a 36 pieds de large, 30 à 40 de longueur et 35 de profondeur. Il est circonscrit par une étroite margelle naturelle de 1 à 5 pieds de largeur, limitée par une bordure de gelée végétale très compacte dont la surface supérieure est recouverte de silice provenant de l'évaporation. L'eau est parfaitement claire et semble tout à fait exempte de matériaux en suspension ; sa température est de 150° F. Le fond et les bords du bassin sont constitués par une boue crémeuse grise de silice recouverte d'une végétation d'algues d'un jaune serin : couleur surtout visible vers les bords. Le débit

de la source est très uniforme et s'écoule dans un canal de 2 à 4 pieds de large avec un 1/2 pouce à 2 pouces de profondeur. Ce canal est tapissé d'une fine membrane dont la nuance passe graduellement au jaune verdâtre, puis au vert olive, vers les bords du courant. A 20 pieds de l'orifice de sortie, l'eau se déverse dans des bassins et des canaux tapissés d'algues.

Un examen microscopique des échantillons révèle que le travertin, qui présente une structure fibreuse rappelant celle de l'asbeste, consiste en petits tubes transparents de silice vitreuse correspondant aux filaments des algues. Dans ce cas, les filaments se montrent comme ayant été libres de la gelée qui les a enveloppés et qui s'est desséchée en gaîne blanche cachant les organes de la plante. Des sections minces des tufs siliceux n'en éclairent pas la nature ni l'origine aussi bien qu'on pouvait l'espérer. Un coupe de gelée desséchée provenant de la source Emeraude montre seulement des filaments innombrables entre-croisés en tous sens avec un peu de silice vitreuse. Un travertin siliceux dur, formé par les végétations à longues fibres d'un canal d'écoulement, ne laisse voir sous le microscope que des traces de filaments des plantes, mais consiste surtout en très petits globules de silice vitreuse variant en dimensions et correspondant à la taille des cellules des algues.

En tous cas, la matière siliceuse dont il s'agit constitue une variété d'opale dont des analyses nombreuses ont montré l'analogie de composition avec les geysérites. Il y a lieu de noter pourtant que M. Goldsmith conclut de l'ensemble des propriétés de cette substance la nécessité de considérer une nouvelle variété de silice et lui impose le nom de viandite[1]. Elle se distingue par son énorme proportion d'eau, qui dépasse 75 p. 100 ; une fois séchée, elle est plus douce que le talc et présente une structure poreuse; elle se pulvérise facilement entre les doigts et la poussière produite est jaune paille. Elle n'a ni saveur ni odeur ; sa densité est égale à 1.312. Sa formule chimique est :

$$(\ddot{\mathrm{Si}})\ \dot{\mathrm{H}}\ 13$$

mais il est bien probable qu'il ne s'agit que d'une combinaison très

[1] W. Hayden, *Twelfth annual report of the U. S. geological and geographical Survey of the territories*, t. II, p. 407, Washington, 1883.

instable et que le séjour dans une atmosphère sèche suffirait pour la modifier, comme il arrive pour beaucoup d'autres minéraux hydratés.

Le procédé exact en vertu duquel les algues d'eaux chaudes éliminent la silice de sa solution n'est pas connue : il doit se rapprocher beaucoup de celui en vertu duquel les diatomées constituent leur squelette siliceux et parfois avec une telle activité que leurs carapaces, microscopiques pourtant, arrivent à former en fort peu de temps des lits d'une épaisseur très notable. Les diatomées sont d'ailleurs associées en nombre immense aux algues fixées dans la région de la Fire Hole qui vient de nous occuper.

---

On voit en résumé que l'observation des minéraux en voie actuelle d'élaboration dans les situations géologiques les plus différentes jette un jour très vif sur l'origine et le mode de formation d'un certain nombre de minéraux contenus dans les formations plus anciennes. Toutefois, qu'il s'agisse de la voie sèche, de la voie mixte ou même de la voie purement humide, il est incontestable que, sauf dans quelques cas très favorables, l'observation seule ne suffit pas pour éclairer toutes les conditions de la genèse minérale. En général, le principal intérêt des localités où se font sous nos yeux les productions ci-dessus décrites est de fournir une indication générale qu'il y a lieu et nécessité de préciser. C'est à l'expérience alors d'intervenir et nous aurons à voir plus loin que les essais synthétiques dont le dispositif a été inspiré par l'observation très attentive des gisements naturels, fournissent d'habitude des produits spécialement instructifs.

---

# LIVRE SECOND

## LES SYNTHÈSES ACCIDENTELLES

---

Les synthèses accidentelles sont celles qui ont pris naissance spontanément dans des milieux inconsciemment préparés par l'homme, c'est-à-dire dans un tout autre but que la cristallisation de composés définis.

Lorsque, pour se concilier la divinité du lieu, un malade d'il y a 2,000 ans jetait une médaille dans le bassin de la source minérale à laquelle il venait demander la santé, il était bien loin de supposer qu'il instituait ainsi une expérience de minéralogie synthétique et le charretier qui jadis vidait en une décharge publique de l'ancien Paris son tombereau rempli de platras et de boue ne s'imaginait certes pas qu'il préparait des documents à la pétrogénie. L'habitant de Pompéi, qui avait placé la serrure de sa porte en un point où les cendres du Vésuve devaient l'ensevelir et la dénaturer, est bien étranger à la production des minéraux formés aux dépens du métal. Et cependant le superstitieux malade, le laborieux charretier, l'imprévoyant Pompéien ont véritablement ouvert la voie à la géologie expérimentale. Il fallait que le hasard permît d'observer les résultats de ces expériences inconscientes qui constituent un véritable intermédiaire entre les productions purement naturelles et les réactions savamment préparées dans leurs laboratoires par les chimistes-géologues.

L'exposition des résultats ainsi fournis est la meilleure introduction à l'énumération que nous voulons faire des méthodes mises en œuvre par la science. On peut les repartir, d'après les considérations invoquées dans la première Partie, en synthèses par voie ignée, par voie mixte et par voie humide.

# CHAPITRE PREMIER

## SYNTHÈSES ACCIDENTELLES DE VOIE SÈCHE

Comme cas les plus simples de synthèses accidentelles de voie sèche, il convient de mentionner tout d'abord la cristallisation spontanée de certains corps solides abandonnés à eux-mêmes. Le fait se renouvelle très fréquemment pour certains métaux, et spécialement pour le fer chauffé ou non et soumis à des actions vibratoires plus ou moins continues. La cassure d'essieux ou des rails y fait voir souvent des clivages octaédriques ou cubiques à la place de la structure fibreuse originelle.

Le soufre artificiel prismatique se transforme de même en soufre octaédrique. L'acide arsénieux vitreux cristallise aussi.

La transformation spontanée de l'argent compact en argent cristallisé a été signalée par Warrington[1] qui a constaté à la surface d'un vase d'argent longtemps enfoui dans le sol entre Bow et Stratford, en Angleterre, l'existence d'une multitude de petits cubes submicroscopiques.

On a signalé des octaèdres d'argent de 2 millimètres de diamètre produits accidentellement par volatilisation de mercure d'un amalgame dans l'usine de Schmölnitz.

Des dodécaèdres rhomboïdaux d'amalgame d'argent ayant les propriétés physiques du mercure argental de la nature ont été, en 1849, extraits des cuves d'amalgamation de Joachimthal, par Kopecki, qui les a décrits sans toutefois en donner l'analyse[2].

[1] *Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 503, 1845.

[2] *Journal für Mineralogie*, p. 317, 1849.

M. E. Dumas a observé, en 1869, un exemple intéressant de production accidentelle de mercure argental dans une cuve de la Monnaie de Bordeaux où l'on traitait par le mercure le résidus de pièces retirées de la circulation[1]. La filtration au travers d'une peau de chamois retira du bain métallique de très beaux cristaux, d'ailleurs plus riches en mercure que le minéral naturel (72, 6 au lieu de 64).

## § I^er^. — LES LAITIERS CRISTALLISÉS

Parmi les localités où des reproductions accidentelles de minéraux ont été le plus souvent observées, les fourneaux employés dans les opérations métallurgiques se signalent tout particulièrement.

Les synthèses s'y produisent d'ailleurs par des procédés fort divers.

Dès 1816, Haussmann remarqua que les silicates qui, dans les usines résultent des traitements métallurgiques, sont souvent cristallins.

En 1823, Mitscherlich publia à cet égard un travail qui a fait époque[2]. Cet illustre observateur reconnut dans des laitiers qui provenaient des usines de Fahlun, en Suède, plus de quarante espèces cristallisées, dont beaucoup sont identiques à celles de la nature, comme le péridot, le pyroxène, l'amphibole, le mica, la cuprite, la magnétite, la pyrite, la blende, la galène, etc.

Ce n'est pas sans surprise qu'on a trouvé tout en tête de la liste, le pyroxène, dont le nom même, imposé par Hauy et qui veut dire littéralement *étranger au feu* témoigne assez qu'on ne s'attendait pas à le voir prendre naissance dans des produits purement ignés. Des mesures goniométriques ont montré que l'identité est complète.

Depuis lors, la même trouvaille a été faite maintes fois : Nogge-

[1] *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 757.
[2] Mitscherlich. *Annales de chimie et de physique*, t. XXIV, p. 358.

rath, en 1841 [1], donna la description de cristaux de plus d'un centimètre de longueur, provenant des scories du haut fourneau d'Olsberg, près d'Arenberg, et qui sont du diopside.

Les scories du haut fourneau de Skys-Hytta ont fourni à Léonhardt [2] de longues aiguilles prismatiques brunes, qui sont de l'augite. Le même observateur en décrit aussi des cristaux noirs de Garpenberg, en Suède, et de Pons, près Sargans, en Suisse.

L'usine de Nisterthal a donné à Sandberger [3] des cristaux très brillants de pyroxène, les uns bruns et les autres noirs, et offrant les faces $m$, $d\,{}^1/_2$ et $g^1$.

D'après M. Bourgeois [4], c'est au pyroxène diopside qu'il faut rapporter des cristaux trouvés dans les scories des hauts fourneaux de Jeunbach en Tyrol, d'Olsberg en Westphalie, de Tannendorf, près Culmbach, de Gammelbola dans le Westmoreland qu'on avait considérés comme étant de la wollastonite [5]. « Il est extrêmement probable, dit-il, qu'on a affaire au diopside. En effet, l'analyse des échantillons de Gammelbola donne :

| | |
|---|---|
| Silice | 54,69 |
| Alumine | 1,53 |
| Chaux | 23,56 |
| Magnésie | 15,37 |
| Oxyde de manganèse | 1.66 |
| Oxyde de fer | 0,07 |
| Soude | 1,93 |
| Potasse | 1,25 |

et la teneur en magnésie est comme on voit, considérable. La forme cristalline est celle du pyroxène ; les faces observées sont $m$, $d\,{}^1/_2$: on a $d\,{}^1/_2\,d\,{}^1/_2 = 131°$, $m\,m = 87°$. Les cristaux de Gammelbola offrent, en outre, le prisme $h^3$, rappelant celui de l'amphibole ($h^3\,h^3 = 124°$), clivage $m$. Tous ces caractères sont ceux du pyroxène et non de la wollastonite. »

Le pyroxène diopside s'est produit inopinément à l'usine de

[1] *Journal für pratische Chemie*, t. XX, p. 501.
[2] *Jahrbuch für Mineralogie*, année 1853, p. 641.
[3] *Poggendorf's Annalen*, t. LXXXIII, p. 457.
[4] *Encyclopédie chimique*, t. II, 1er appendice, p. 113, 1884.
[5] GURLT. *D. pyrogenisch. kunstlische Mineralogie*, p. 60.

Blænavon dans des conditions spéciales [1]. Des briques faites, avec un calcaire argilo-magnésien étant venues à fondre au contact de la paroi siliceuse du four, on trouva à leur place un amas de cristaux donnant à l'analyse chimique, comme à l'examen goniométrique, exactement les résultats de cette espèce minérale.

Le péridot et surtout la fayalite ou péridot ferreux, est un élément très fréquent de beaucoup de laitiers métallurgiques. Mitscherlich a fait à cet égard des déterminations nombreuses et précises, et depuis lors beaucoup d'autres observateurs les ont confirmés. Parmi les localités qui ont fourni des laitiers péridotiques il faut citer ici : Osterberg et Kamonionna en Pologne, d'après Mitscherlich et Noggerath [2], Mühlhofen, d'après de Dechen [3], Iberg dans le Hartz, Gleiwitz d'après Haussmann, Rothehütte, Rübeland, Slatoust dans l'Oural [4], Dillingen, près Saarlouis, d'après Bothe, l'usine de Juresen d'après Sokolow [5], Dax, d'après Walkenaer, les fours à cuivre de Lautenthal, d'Ocker, de Dillenburg, de Röras en Norwège, de Fahlun en Suède et de Freiberg en Saxe, d'après Stelzner [6]. L'usine de Milspe, près de Schwelm, en Westphalie, où l'on affine de l'acier au moyen du spiegeleisen, a procuré à M. Laspeyres [7] des cristaux tabulaires d'un péridot ferro-manganésien, désigné sous le nom de knébélite.

M. Fouqué a reconnu dans une scorie cristalline provenant des forges de Saint-Nazaire un minéral cristallisé appartenant au groupe des wernérites [8].

Un four à cuivre de Sangershausen a procuré des cristaux qu'on a rapportés à l'orthose, à la suite des études de Freiesleben [9]. Ils avaient de 15 à 20 millimètres de longueur et présentaient toutes les propriétés physiques et chimiques du feldspath. Leur couleur ordinaire est le blanc nacré ; quelques-uns étaient d'un bleu

[1] *Comptes rendus*, IIe partie, p. 937, 1878.
[2] *Jahrbuch für Mineralogie*, p. 223, 1844.
[3] *Niederrhein Gessels. für Naturkunde*, 1858.
[4] *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVIII, p. 222.
[5] Erman, *Archiv. für wiss. Kund. v. Russland*, t. XIX, p. 126.
[6] *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, t. I, p. 170, 1882.
[7] *Zeitschrift für Kristallographie and Mineralogie*, t. VII, p. 494, 1883.
[8] *Bulletin Soc. Minér.*, t. IX, p. 293, 1886.
[9] *Jahrbuch für Mineralogie*, p, 3, 1835, et p. 47, 1836.

violet ou noirâtre ; pourvus de clivages rectangulaires, ils offrent fréquemment la macle de Carlsbad. Leur dureté est de 6 et leur densité mesure 2,55. Déjà Haussmann avait, en 1810, signalé l'orthose dans un four à cuivre du Mansfeld[1], puis à Kreuzhütte, près Laimbach. Zincken a vu des faits analogues à Rottleborodo, près de Magdebourg et le haut fourneau de Josephhütte, près Stollberg, a fourni en 1845 de belles cristallisations d'adulaire parfaitement analogue au minéral naturel.

Ces divers faits sont d'autant plus remarquables que jusqu'ici les tentatives de synthèse de l'orthose par voie sèche n'ont pas complètement réussi, ainsi qu'on le verra plus loin.

M. Stanislas Meunier a décrit la cristallisation accidentelle de l'anorthite dans des conditions qui méritent d'être résumées[2].

En réparant l'un des fours de l'usine à gaz de Vaugirard, on s'est trouvé en présence de massifs pierreux provenant de la fusion, maintenue pendant plusieurs années, de matériaux dits *réfractaires*, dont la partie inférieure de ces fours avait été construite. Leur structure évidemment cristalline, sans analogie avec celle des briques et des ciments primitifs, ne manqua pas d'attirer l'attention du régisseur, qui eut la bonne idée d'en envoyer des échantillons au laboratoire de géologie du Muséum.

La matière est une pierre grise, grenue, dont la ressemblance avec maintes laves volcaniques est manifeste à première vue. Sa densité est égale à 2,70. Dans certaines parties se trouvent des grenailles parfois volumineuses de fer métallique qu'il paraît légitime d'attribuer à des fragments d'outils. A la loupe on voit de longues aiguilles hyalines qui se détachent sur un fond sombre.

En lame mince au microscope, on constate que ces aiguilles, très actives sur la lumière polarisée, sont ordinairement des macles hémitropes. Elles s'éteignent suivant les angles qui varient de 35 à 45 degrés et présentent tous les caractères optiques de l'anorthite. On y voit des inclusions très variées fluides et solides ; parmi ces dernières sont des grains noirs opaques ayant l'allure

[1] *Académie des sciences de Gœttingue*, t. IV, p. 257.
[2] *Comptes rendus*, t. C, p. 1450, 1885.

du fer oxydulé et des boules hyalines seulement visibles dans les directions où elles éteignent la lumière polarisée.

Beaucoup de ces cristaux, qui atteignent plusieurs millimètres de longueur, sont réduits à des squelettes enveloppant des matières étrangères. Celles-ci, repoussées par le fait même de la cristallisation forment fréquemment un amas selon l'axe des aiguilles et les sections perpendiculaires à la longueur donnent des apparences tout à fait comparables à celles d'où la chiastolite a tiré son nom.

Dans la matière sombre qui enveloppe les grandes aiguilles d'anorthite, on voit en abondance des microlithes du même feldspath et des grains plus ou moins foncés se colorant brillamment entre les nicols et qu'on est autorisé à considérer comme étant de nature pyroxénique.

Un fragment de la roche accidentelle de Vaugirard, abandonné dans l'acide chlorhydrique concentré, se réduit en poussière au bout de quelques jours. Le liquide, coloré en jaune, donne les réactions très nettes de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux. Toute l'anorthite n'est cependant pas dissoute, à beaucoup près ; le résidu lavé et séché fournit des myriades d'aiguilles feldspathiques, les unes émoussées comme les bâtons de sucre d'orge sucés par les enfants, les autres presque intactes et qu'on peut étudier cristallographiquement. Avec ces aiguilles se présentent des tables cristallines brunes et qui sont du pyroxène. Ces éléments sont mélangés à une matière grisâtre dont la composition ne paraît pas être chimiquement définie.

Les scories de Garpenberg, en Dalécarlie, ont fourni du mica à Mitscherlich[1]. Il était en lames hexagonales fort brillantes atteignant plusieurs centimètres et constituant une masse cristalline des plus remarquables.

Un laitier procuré par la fusion du lépidolithe de Zinnwald contenait, d'après Léonhart[2], des paillettes d'un mica grisâtre.

Parmi les silicates fréquemment rencontrés dans les scories et dans les laitiers des hauts fourneaux, il convient de mentionner

[1] *Abhandlungen der K. Akademie der Wissenschaft zu Berlin*, p. 36, 1882.

[2] *Jahrbuch für Mineralogie*, p. 129, 1854.

ici la gehlénite et la mélilite. Le premier de ces minéraux a été trouvé par Haussmann et par Percy en prismes quadratiques gris clair, à Oldburg et à Holzhauhen. La mélilite est plus répandue encore : des prismes carrés d'un jaune de miel plus ou moins foncé ont été rencontrés à Russels Hall et à Tipton par Forbes; à Dudley, à Weyks, à Peuny-Darran, à Nanty-Glo; à Janon près Saint-Etienne et à Dowbs dans le pays de Galles, d'après Berthier[1]; à Königshütte, en Silésie, d'après Karsten[2]; à Saint-Etienne, d'après Haussmann; à Bettingen, près Lebach, d'après Bothe[3].

Fréquemment le refroidissement de la fonte met en liberté du carbone cristallisé. De beau graphite de ce genre s'est accidentellement constitué en tables hexagonales par exemple dans l'usine de Mutterhausen, près de Sarrealbe dans l'ancien département de la Moselle.

Souvent les fentes des parois des fours renferment des accumulations de lamelles de graphite, et on retrouve le même corps dans les cavités des scories.

Scheerer[4] a trouvé dans une fente d'un fourneau à réverbère de Freiberg, en Saxe, un échantillon d'argent filiforme résultent d'ailleurs de réactions qui n'ont pas pu être complètement élucidées.

Des cristaux de cuivre natif se présentent accidentellement dans les produits des usines métallurgiques. Le fait a été noté par exemple dans le Hartz au Lautenthal, à Dillenberg, à Riechelsdorf, à Mitterberg, et à Campiglia (Toscane).

Des observations analogues ont été faites pour l'étain, et les usines de Cornouailles ont en particulier fourni des cristallisations métalliques que Breithaupt a étudiées[5].

Les usines métalliques ont offert fréquemment des cristaux de fer métallique. Bien que le fer pur ne paraisse guère s'être isolé dans la nature, il y a intérêt à mentionner ici quelques-unes de ces cristallisations. Divers hauts fourneaux ont fourni à Haussmann et à Carnall des fers ductiles renfermant des cristaux octaédriques

[1] *Traité des essais par la voie sèche*, t. II, p. 282.
[2] *Handbuch der Eisenhüttenkunde*, t. III, p. 222.
[3] *Jahrbuch für Mineralogie*, p. 153, 1859.
[4] *Hütten Erzeugnisse*, p. 368.
[5] *Poggendorf's Annalen*, t. XL, p. 456 et t. LVIII, p. 660.

Wöhler a vu des cristaux hexaédriques dans un bloc de fer enfermé dans un mur de haut fourneau, et c'est dans une situation toute pareille que Noggerath a rencontré des octaèdres à clivages hexaédriques. Cornuel a signalé le même fait dans un four à puddler.

Suivant Ulrich, dans une fabrique d'acier se sont produits des cubes de fer dont les arêtes étaient tronquées et Bréguet a rencontré dans les matières provenant d'un four de fusion un cube qui n'avait pas moins d'un demi-centimètre de côté.

La collection de la Direction supérieure des Mines de Berlin, possède des cristaux compliqués où se montrent simultanément les faces du cube, de l'octaèdre et du dodécaèdre rhomboïdal[1].

## § II. — PRODUITS SUBLIMÉS DES USINES

La haute température des appareils métallurgiques peut déterminer des synthèses soit par la condensation de corps volatils, soit par la réaction mutuelle de vapeurs, simultanément dégagées.

Le traitement des minerais de fer plombifères et phosphorés, a déterminé, à l'usine d'Asbach, près de Trèves, la cristallisation accidentelle de la pyromorphite ou plomb phosphaté dans des produits que Noggerath a signalés en 1847[2].

On peut mentionner, à côté, la découverte assez fréquente de l'anglesite ou plomb sulfaté dans les fours où l'on soumet la galème à l'opération du grillage. C'est ainsi qu'on voit souvent cette espèce à Bleiberg, en Carinthie, dans le Hartz supérieur, à Oberhausen et à Lautenthal. Ce sont ordinairement des aiguilles ou des lamelles tapissant des géodes blanches, jaunâtres et verdâtres. Les premières constituent des prismes orthorhombiques allongés ; les lamelles résultent de la troncature $h^1$ associée aux faces $m$.

La willémite ou silicate de zinc est beaucoup moins fréquente. MM. Schulze et Stelzner[3] l'ont signalé en petits prismes hexago-

[1] Ces divers faits sont rapportés par Fuchs, *Die künstliche dargestellen Mineralien*, p. 17, 1872.

[2] *Neues Jahrbuch*, p. 37, 1847.

[3] *Neues Jahrbuch*, t. I, p. 120, 1881.

naux jaunâtres ou brun violacé sur les parois de certains moufles silésiens.

La poudre blanche qui provient de la combustion du zinc et que les anciens appelaient *lana philosophica* ou *nihil album* prennent très souvent des indices de formes semblables à celles de la zincite naturelle. Dans beaucoup d'usines où l'on fond le zinc et ses alliages comme le laiton, dans celles où l'on traite ses minerais, on a vu la zincite cristalliser à maintes reprises.

Les cristaux forment tantôt des géodes dans les fentes des fours et tantôt des enduits sublimés sur les parois des moufles. Filisur dans les Grisons, Konigshütte et Rothehütte au Hartz, Lautenthal et diverses localités silésiennes ont fourni de bons échantillons[1].

En étudiant les scories que le traitement du minerai de plomb accumule aux usines du Freyberg, M. Stelzner y a rencontré le spinelle zincifère (gahnite), associé d'une manière intime au péridot de fer ou fayalite que nous avons déjà mentionné[2].

Depuis longtemps on avait signalé la production d'une matière bleue qui incruste progressivement les moufles des fours à zinc de la Silésie. M. Degenhardt[3] lui a trouvé la composition et les propriétés du spinelle zincifère. C'est un résultat qui a été pleinement confirmé par les études microscopiques de MM. Wohlfahrt, Schulze et Stelzner[4].

Bien souvent la cuprite se montre en cristaux dans les scories des usines à cuivre et aussi sur les parois intérieures de leurs fourneaux. Haussmann a étudié des cubes ayant cette origine[5]. Les usines d'Ocker et de Mansfeld; celles de Mulden et d'Antonshütte, en Saxe en ont fourni à diverses reprises[6]. M. Léon Bourgeois a trouvé la cuprite associée à la cassitérite et à un magma vitreux dans une scorie provenant de la fonte des cloches et conservée au Collège de France depuis une époque inconnue[7]. Ce corps forme,

[1] Haussmann. *Abhandlungen der K. Geselchaft der Wissenschaft zu Gœttingen*, t. IV, p. 234.

[2] *Neues Jahrbuch*, p. 170, 1882.

[3] *American Journal of Sciences*, n° 58, p. 351, 1875.

[4] *Neues Jahrbuch*, t. I, p. 120, 1881.

[5] *Beitræge*, p. 17.

[6] *Jahrbuch für Mineralogie*, 1841, p. 116.

[7] *Bull. Soc. Minér.*, fév. 1888.

dans les lames minces, des cristallites très arborisées d'un jaune rougeâtre monoréfringent.

Le bioxyde de cuivre cristallisé ou ténorite a été plusieurs fois rencontré dans les produits industriels. Aussi, dès 1838, Hænle[1] a observé cette substance sur un fragment de cuivre qui, au contact d'une boue argileuse. avait pendant plusieurs jours subi la haute température d'un four à chaux. De même de la ténorite accidentelle en cristaux orthorhombiques a été décrite par Jeusch comme provenant d'un four où, dans l'usine de Mülden, on grillait des pyrites cuivreuses.

Il est assez fréquent de voir la cassitérite cristalliser dans les fonderies de bronze. En 1859, Abel en a cité un exemple observé à Woolwich[2]; à Dresde, un fait semblable a été vu par Tarnier[3]. On trouve dans les mémoires de Klaproth[4] un exemple de cristallisation artificielle de la cassitérite. « La mine d'étain commune du Schlakenwald, dit-il, exposée au feu du fourneau de porcelaine dans un creuset d'argile, était fondue en un verre clair, compacte, qui était verdâtre au centre, mais dont les côtés et la partie supérieure paraissaient jaunâtres. La surface était recouverte d'une pellicule trouble et blanchâtre; les parois intérieures du creuset étaient recouvertes d'un émail blanc et tapissées de petits groupes bruns cristallisés en aiguilles ; la surface intérieure du couvercle était recouverte de cristaux semblables. »

En examinant une ancienne scorie de « fusion des cloches », conservée au Collège de France, M. L. Bourgeois y a trouvé de la cassitérite en cristaux aciculaires incolores et très éclatants[5]. La scorie coupée en plaques minces s'est montrée à l'auteur, constituée d'un magma vitreux silicaté, dans lequel s'étaient isolés des cristaux de cassitérite et des cristaux de cuprite déjà mentionnés plus haut. La cassitérite se présente en sections rectangulaires, carrées ou octogonales, parfaitement incolores, chagrinées, très réfringentes, avec quelques inclusions vitreuses et des cli-

[1] *Natur f. Vers. Freiburg*, 1838.
[2] *Journal of the Royal Chemical Society*, t. X, p. 119.
[3] *Journal für pratische Chemie*, t. XXXVII, p. 380.
[4] Traduction française, t. II, p. 97, 1807.
[5] *Bull. Soc. Minér.*, fév. 1888.

vages prismatiques. Les propriétés optiques sont celles de la cassitérite ; la réfringence considérable est bien celle qui appartient à cette substance ; en lumière convergente on observe les figures d'interférence des cristaux à un axe positif ; les macles sont fréquentes.

M. Bourgeois a étudié toute une série de scories provenant des fourneaux d'un atelier de fonte de cloches et dans tous les échantillons il a retrouvé la cassitérite accidentelle. Leur attaque par l'acide fluorhydrique a laissé un résidu formé de cristaux d'étain oxydé avec nombreuses macles dont quelques-unes en cœur comme chez le minéral naturel.

Scheerer a signalé [1] des échantillons de rutile en prismes pyramidés dans les fentes d'un haut fourneau.

On doit à Kuhlmann [2] la description des cristaux ayant la composition chimique ($Mn^3O^4$) sinon la forme cristalline de la haussmannite, dans un four qui avait servi longtemps à régénérer le manganèse par la calcination du chlorure brut avec la craie. Il y aurait peut-être lieu de reprendre l'étude de ce beau produit.

Boussingault [3] a rencontré des octaèdres et des dodécaèdres de magnétite dans un fourneau où l'on traitait le fer spathique de Rio, dans les Pyrénées-Orientales. De semblables observations avaient été faites fréquemment et ont été répétées dans plusieurs localités ; par exemple à Oker près de Gosslar, par Haussmann [4], à la surface et dans les vacuoles d'uné matte de plomb soumise au grillage, à Châtillon-sur-Seine, par Laurent [5] dans les laitiers du haut fourneau ; à Plons, par Wiser [6].

Les cristaux étudiés par Boussingault étaient implantés dans des lamelles d'oligiste accidentel ; et ce dernier minéral a été observé aussi par Kuhlmann dans un four où passait un courant de chlore [7].

[1] *Berg-und Hüttenmænnische Zeitung*. p. 98, 1862.
[2] *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 746, 1857.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 1007, 1876.
[4] *Gœtting. gelehrt. Nachrichten*, n° 11, 1872.
[5] *Annales de chimie et de physique*, p. 330, 1835.
[6] *Jahrbuch für Mineralogie*, p. 517, 1842.
[7] *Comptes rendus*, t. LII, p. 1283, 1861.

L'oligiste a d'ailleurs été retrouvée bien souvent, par exemple, d'après Haussmann, dans les fondations d'un haut fourneau, à Altenau, dans le Hartz [1], dans un four à poterie d'Orianenburg [2]. Hochtetter [3] a signalé des cristaux très petits, mais parfaitement nets d'oligiste dans un four à sulfate de soude de Hruschau.

Parmi les oxydes accidentellement cristallisés dans les fours industriels, il en est qu'on n'a pas rencontrés encore comme minéraux cristallisés naturels, mais qui méritent d'être mentionnés; tels sont le sesquioxyde de chrome et l'oxyde de calcium.

L'oxyde chromique ou chromocre, que la nature ne présente qu'en enduit terreux ou à l'état de principe colorant de matières siliceuses, comme les arkoses des Ecouchets (Saône-et-Loire) ou argileuses comme la wolchonskroïte du gouvernement de Perm en Russie, a cristallisé, suivant Blake [4], sur les parois d'un four à reverbère où l'on transformait le fer chromé en chromate de potasse.

La chaux anhydre s'est montrée en cristaux dans le four de Champigny où elle a été étudiée par MM. Albert Levallois et Stanislas Meunier [5].

Jeffries a cité la production de la silice neigeuse par l'action de la vapeur d'eau passant, à la température de la fusion de la fonte, sur des fragments de briques.

L'oxysulfure de zinc décrit par Fournet sous le nom de voltzine a été accidentellement trouvé par Kersten dans les produits des fourneaux où l'on traite des minerais de zinc, à Freyberg en Saxe et à Altenau dans le Hartz. Le composé y est en cristaux du soussystème tétraédrique, tandis que le minéral naturel n'a jusqu'ici été rencontré qu'en masses sphéroïdales ou mamelonnées [6].

Dans toutes les usines où sont traités les minerais de plomb on est à même de rencontrer des cristallisations accidentelles de galène et Ebelmen en a décrit un exemple des plus nets. « La fré-

[1] *Annales de chimie et de physique*, t. IV, p. 153.
[2] *Poggendorf's annalen*, t. XV, p. 630.
[3] *Jahresbericht der K. geologische Reichanstalt*, p. 894, 1854.
[4] *Silliman's American Journal*, 2e série, t. X, p. 352.
[5] *Annales de l'Institut agronomique* et *Comptes rendus*, t. XC, p. 1566, 1888.
[6] *Poggendorf's Annalen*, t. LXIV, p. 494, 1845.

quence et la beauté des cristaux qui se forment ainsi, disent MM. Fouqué et Michel Lévy, s'expliquent aisément si l'on tient compte de ce fait que la galène naturelle est fusible et volatile et que, rendue fluide par l'un ou l'autre de ces procédés, elle possède une grande tendance à prendre par refroidissement une structure cristalline. Par refroidissement après fusion elle fournit des cristaux que l'on trouve dans les fentes des fours. Par sublimation, elle forme des dépôts de cristaux à la partie supérieure des voûtes et dans les cheminées des fourneaux. Généralement elle présente, dans ces conditions, certains caractères physiques qui la distinguent de ceux qu'elle possède dans la nature. Sa couleur est d'un bleu d'acier; ses cristaux sont groupés sans ordre apparent; leurs faces sont creusées en trémie et relativement dépourvues d'éclat. Ces particularités sont assez frappantes pour avoir mérité une dénomination spéciale à cette variété de sulfure de plomb cristallisé (Ofenbruch). La galène accidentelle se présente presque exclusivement sous forme de cubes, les uns complets, les autres plus ou moins imparfaits. Leonhard [1] a signalé exceptionnellement des cristaux octaédriques à faces réticulées. »

Parmi les localités où cette production accidentelle a été constatée on peut citer ici Riechelsdorf, Ems, Holzappel, Frankenschaarn, Bleiberg en Carinthie, Freiberg en Saxe, Tarnorvitz, et Lyon, où M. Gonnard [2] a trouvé de la galène au fond des creusets d'une cristallerie.

Kuhlmann a signalé la cristallisation accidentelle de l'anglésite ou plomb sulfaté dans les chambres de plomb où se rendaient les dernières vapeurs non condensées d'une fabrique d'acide sulfurique [3].

Il arrive fréquemment que la blende vienne cristalliser à la partie supérieure des fourneaux à manche, ainsi que Leonhard [4] l'a reconnu le premier. Des échantillons de ce genre proviennent de l'usine de Susum dans les monts Altaï, de Lautenthal, au Hartz, et des fours où l'on traite les schistes cuivreux du Mansfeld.

[1] *Hütten Erzeugnisse*, p. 346.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. II, p. 186, 1878.
[3] Fouqué et Michel Levy. *Synthèse des minéraux*, p. 339.
[4] *Hütten-Erzeugnisse*, p. 356.

De la pyrite en cristaux microscopiques a été observée par Ulrich [1] à Ocker (Hartz), dans les parois d'un four de grillage à l'usine Maria-Saiger.

A plusieurs reprises, la chalkopyrite s'est constituée de toutes pièces sur les parois des fours employés au traitement des minerais de cuivre. C'est ainsi que Fuchs cite [2] la trouvaille faite par Plattner de cristaux déterminables dans les fissures de la sole d'un four à cuivre de l'usine de Mulden, par Freiberg en Saxe. Beaucoup plus récemment, M. Gonnard [3] a fait au fond d'un creuset dans une cristallerie de Lyon une découverte analogue.

Ainsi que Haussmann l'a signalé pour les usines de Goslar et d'Ocker, les mattes cuivreuses renferment parfois des cristaux identiques à ceux de la chalkopyrite naturelle [4]. Ils peuvent dépasser cinq millimètres de longueur et sont fréquemment maclés; leurs stries sont disposées comme dans le cas d'antihémiédrie.

La sole d'un four à réverbère de Freiberg a fourni à Scheerer [5] de la chalkosine accidentelle en cristaux rhombiques d'un gris sombre doués de l'éclat métallique.

Il y a bien des années déjà que Leonhard [6] a signalé de beaux prismes de stibine ou sulfure d'antimoine que les opérations métallurgiques avaient peu à peu accumulés dans des fourneaux d'Andreasberg consacrés au traitement de galènes argentifères et antimonifères du Hartz. Ce sont des cristaux orthorhombiques pourvus des faces pyramidales et donnant au goniomètre exactement les mêmes angles que les échantillons tirés des filons.

M. Sandberger [7] a trouvé l'ullmannite ou nickel antimonial dans un laitier de l'usine d'Antofagasta en Bolivie.

Il est très fréquent d'observer la cristallisation accidentelle du réalgar ou bisulfure d'arsenic dans les usines où des minerais ren-

[1] *Beitræge zur mettallurgischen Kristalkunde*, publiés par HAUSSMANN, p. 359, 1859.
[2] *Die künst. darg. Min.*, p. 62.
[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. II, p. 186, 1878.
[4] *Gœtt. gel. Nachrichten*, n° 2, p. 177, 1852.
[5] *Hütten Erzeugnisse*, p. 366.
[6] *Hütten Erzeugnisse*, p. 340.
[7] *Jahrbuch für Minéralogie*, 1883, I, p. 171.

fermant simultanément du soufre et de l'arsenic, sont traités par le grillage.

Les résidus du traitement métallurgique des minerais d'argent du Hartz contiennent, comme Leonhard s'en est le premier aperçu, des cristaux parfaitement distincts et mesurables d'orpiment ou trisulfure d'arsenic[1].

Les résidus de l'usine de Lautenthal dans le Hartz ont permis à Haussmann d'y reconnaître des prismes hexagonaux fort allongés dont la couleur, la cassure, le magnétisme comme la composition chimique étaient celles de la pyrite magnétique ou pyrrhotine.

Les parois des hauts fourneaux présentent très souvent des masses compactes ou des agrégats cristallins de chlorure de sodium ou sel marin qui s'y sont déposés par voie de sublimation.

On a trouvé la sylvine ou chlorure de potassium exactement dans les mêmes conditions.

Le grillage du lignite de Baden, près Eger, qu'on exploitait pour fabriquer de l'alun, a donné lieu à une sublimation de beaux cristaux d'arsenite ou acide arsenieux que Laube a étudiés[2].

Il arrive fréquemment que le traitement des minerais de mercure amène la cristallisation inopinée du calomel ou protochlorure : un des exemples les plus nets a été procuré par une usine de Hongrie qui traitait par grillage une panabase mercurielle préalablement mélangée de sel marin.

## § III. — LES MINÉRAUX DE VOIE SÈCHE DES HOUILLÈRES EMBRASÉES

Les incendies spontanés des houillères, comme on en voit à Cransac, à Saint-Etienne, à Commentry et bien ailleurs, développent dans la région souterraine une température parfois suffisante pour déterminer des synthèses appartenant sans conteste à la voie sèche.

La houille est transformée en une sorte de coke, les grès sont

[1] *Hütten Erzeugnisse*, p. 328.

[2] *Jahrbuch für Mineralogie*, p. 227, 1866.

vitrifiés et prismatisés, les schistes ont pris l'aspect spécial des thermantides, des porcelanites et même des verres naturels. Dans ces masses se montrent diverses cristallisations intéressantes.

Ainsi, d'après M. Mayençon, la galène a cristallisé parfois à Saint-Etienne. Le fer natif s'est aussi isolé, sans doute par réduction de la sidérose et longtemps, c'est-à-dire jusqu'à la découverte de gisements d'Ovifak ce métal accidentel a seul représenté le fer natif terrestre en face du fer météorique. Un des premiers exemples a été cité par Mossier au village de Labouiche, près de Néris, dans l'Allier. Le fer y était en petits globules à surface finement striée au milieu de roches altérées par la combustion de la houille.

M. Mallard[1] a trouvé la rhabdite, ou phosphure de fer quadratique, dans les produits de Commentry où elle forme des nodules cristallins atteignant parfois la grosseur du poing. Ce minéral dont la densité est égale à 6,7 renferme 84,28 de fer et 12,10 de phosphore.

La vivianite ou phosphate de fer, qu'on voit former des taches bleues au voisinage, résulte sans doute de l'oxydation lente du phosphure.

La gangue qui empâte la rhabdite et la vivianite est elle-même riche en cristallisations développées aux dépens des roches stratifiées par la haute température de l'incendie. En beaucoup de points elle consiste en un mélange grenu d'anorthite et de pyroxène et se rapproche beaucoup ainsi de diverses roches volcaniques.

Il semble d'ailleurs que ces cristaux résultent à Commentry d'une véritable dévitrification de la matière amorphe formée d'abord par la fusion de certains schistes houillers. C'est un point qui ressort d'une manière très nette des observations de M. Stanislas Meunier[2].

L'auteur signale certains échantillons qui, vitreux à l'œil nu, de façon à reproduire l'aspect des obsidiennes et des pertites, montrent au microscope des éléments cristallisés. Dans un verre brunâtre à peu près inactif sur la lumière polarisée et tout traversé de fissures en sens divers, se présentent des microlithes assez variés.

On mentionnera d'abord des amas plus ou moins globulaires de

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. IV, p. 230, 1880.
[2] *Etude sur le terrain houiller de Commentry*, t. IV, p. 626.

couleur sombre, qui, sous de forts grossissements, se montrent riches en filaments analogues à ceux des dendrites profondes comme on en voit dans les agates mousseuses. D'autres microlithes sont pourvus de formes cristallines. Il faut décrire rapidement les principaux.

Le minéral le plus apparent et le plus répandu se présente en grains brunâtres plus foncés que la nuance générale du verre qui les empâte et dont la dimension moyenne est de $0^{mm},07$ à $0^{mm},08$. Leur absence de dichroïsme, la forme très caractéristique de leur contour et les angles d'extinction de quelques-uns d'entre eux permettent de rattacher ces grains au pyroxène. Au grossissement de 180 diamètres, on trouve dans leur masse un grand nombre de points noirs opaques sans forme définie et qu'on peut croire charbonneux. Ces grains sont parfois disposés en auréoles parallèles au contour du cristal qui les contient. Une autre particularité très remarquable, visible aux mêmes grossissements, concerne la forme des contours cristallins qui, au lieu d'être composés de lignes droites, se montrent modifiés par des séries de dents de scie plus ou moins irrégulières donnant aux grains un aspect déchiqueté tout à fait spécial.

Un second minéral extrêmement visible se présente en prismes maclés d'une longueur tout à fait uniforme et voisine de $0^{mm},06$. Ces cristaux de nuance plus claire que les précédents exercent une action très nette sur la lumière polarisée. Dans la zone de l'allongement, ils s'éteignent parallèlement à la manière de l'enstatite. En divers points, ce minéral est intimement associé aux lamelles augitiques ; il semblerait même qu'il ait servi de centre d'attraction à la substance de celle-ci. Souvent la double aiguille paraît être parallèle aux côtés ou aux diagonales de lamelles rhombiques.

On doit noter la présence de cristaux beaucoup plus rares que les précédents, limpides et prismatiques, appartenant encore très certainement au groupe pyroxénique ; ils sont tantôt isolés, tantôt groupés entre eux.

Un minéral feldspathique moins abondant que l'augite se rencontre dans le verre de Commentry, en cristaux aciculaires atteignant $0^{mm},25$ de longueur, maclés et très actifs sur la lumière

polarisée. En divers points on trouve des macles de ce genre bien caractérisées s'éteignant à 45° comme l'anorthite. Ce feldspalth s'est rencontré en noyaux cristallins autour desquels les microlithes de pyroxène sont particulièrement nombreux, les agrégats peuvent atteindre une dimension assez grande : on en a noté de plus de $1^{mm},5$.

De pareilles régions, où le feldspath et le pyroxène sont intimement associés, constituent, à l'échelle microscopique, de vraies roches cristallines comparables à celles que rejettent les volcans et dont l'origine est ici bien évidente : des schistes soumis à la forte chaleur des incendies des houillères ont été vitrifiés et le verre produit, exposé longtemps à une température inférieure à celle qui l'aurait fondu, s'est dévitrifié plus ou moins complètement suivant les points. Les échantillons de Commentry paraissent même préciser mieux que beaucoup d'autres les conditions thermométriques de cette synthèse du pyroxène et de l'anorthite et l'on peut se demander si la vitrification primitive des schistes houillers n'a pas été réalisée sans fusion véritable ou du moins sans liquéfaction complète. Il est facile en effet de reconnaître au microscope que le verre cristallifère a conservé la structure rubanée si fréquente dans les thermantides qui l'accompagnent. Les microlithes y sont disposés en bandes grossièrement parallèles entre elles; mais sans y affecter l'orientation générale qui caractérise la fluidalité.

## § IV. — MINÉRAUX PRODUITS DANS DES INCENDIES

En différentes circonstances les incendies ont provoqué la synthèse accidentelle de minéraux définis.

C'est ainsi que Noggerath a décrit [1] des prismes noirs d'augite dans les scories provenant du grand incendie de Hambourg.

De même Fikentscher [2] a observé des cristaux d'oligiste produits par l'incendie d'un boisage dans les mines de Wieliczka, en Galicie, à la surface d'une argile salifère.

[1] *Comptes rendus*, t. X, p. 897.

[2] *Jahrbuch für Mineralogie*, p. 324, 1844.

Il existe dans les collections du Muséum un fragment de bouteille provenant du grand incendie qui s'est allumé à la Guadeloupe, en 1848, à la suite de l'un de ces tremblements de terre qui désolent si fréquemment le pays. Cette bouteille est entièrement dévitrifiée et on y détermine très aisément le pyroxène.

A la surface d'objets de cuivre métallique chauffés accidentellement à l'air, il se développe parfois de la cuprite en cristaux plus ou moins nets : j'ai vu le cas parmi les débris provenant de l'incendie du palais des Tuileries en 1871. D'après Leonhard [1], le grand incendie de Hambourg a donné lieu à des échantillons mesurables.

Au palais de Saint-Cloud des octaèdres de magnétite ont été recueillis.

Après l'incendie des meules ou des magasins de fourrages, on recueille souvent des masses d'apparence vitreuse désignées parfois, dans certains départements du nord de la France, sous le nom de *pierre de foudre*. On les regarde, dans le peuple des campagnes, comme étant la substance même du tonnerre et on les accuse d'avoir déterminé le désastre, dont en réalité elles ne sont qu'un produit.

Ces verres, qui résultent de la fusion des cendres végétales, sont toujours bulleux et même spongieux. Ils sont en général très colorés avec une faible transparence et ils semblent complètement amorphes.

Cependant en les examinant en tranches minces au microscope, M. Ch. Velain [2] a reconnu qu'ils présentent par places un grand nombre de productions cristallines. Même, l'abondance des cristaux est telle en certaines parties que le tout rappelle l'apparence de diverses laves vitreuses ; d'autant plus que les cristaux appartiennent aux mêmes espèces que les minéraux des laves.

Dans le nombre, on peut citer le pyroxène en cristaux bien définis, très limpides, d'un vert pâle, non dichroïques, s'éteignant sous l'angle de 39°. L'anorthite l'accompagne et la wollastonite ou bisilicate de chaux se signale dans le voisinage par la vivacité

[1] *Hütten Erzeugnisse*, p. 365.

[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. I, p. 113, 1878.

de son action sur la lumière polarisée. Des prismes hexagonaux présentent les caractères optiques et chimiques de l'apatite. Dans des cavités se voient des globules d'opale, reconnaissable à la croix noire qu'y développe le passage de la lumière polarisée. Parmi les produits les plus abondants il faut citer la tridymite ou quartz rhombique en lamelles hexagonales libres ou groupées.

Le recouvrement tout à fait accidentel de certains objets d'origine humaine par des déjections volcaniques a déterminé, en diverses circonstances, la cristallisation de composés définis.

C'est ainsi que parmi les débris exhumés de Pompéi et d'Herculanum on a retrouvé des spécimens qui doivent être mentionnés ici. M. de Luca [1] en a fait une étude étendue qui n'est peut-être pas complète.

Certaines pièces de fer, semblables à celles qui sont conservées au Muséum, sont recouvertes de cristaux fort nets d'oligiste.

On voit sur des morceaux de cuivre ou de bronze des cristaux de chalkosine.

M. de Luca cite dans la même condition des enduits de cérusite ou plomb carbonaté.

Thomson a publié le catalogue des substances de diverses natures qui furent altérées plus ou moins profondément par le contact de la lave qui détruisit Torre del Greco.

On remarque surtout :

Que plusieurs pièces de fer ont présenté des octaèdres et d'autres cristaux lamelleux ;

Que le plomb s'est converti en sulfure cristallisé, en cubo-octaèdres comme la galène naturelle; que dans d'autres circonstances il s'est changé en minium ou litharge;

Que le bronze a été décomposé et que son cuivre et son zinc se sont changés en sulfures;

Que le laiton s'est décomposé complètement et que son cuivre et son zinc ont passé à l'état de sulfures cristallins [2].

[1] De Luca. *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1547, 1877.

[2] Thomson cité par Breislack, *Voyage en Campanie*, t. I, p. 284.

## § V. — MINÉRAUX DES FORTS VITRIFIÉS

Parmi les plus curieuses expériences involontaires instituées par les anciens, il faut citer celles qui se sont trouvé résulter de la construction des forts vitrifiés. On nomme ainsi des enceintes de forme grossièrement circulaire ou elliptique protégées par une ou plusieurs fortifications formées de gros blocs de roches qui ont été cimentés ensemble par vitrification, c'est-à-dire par voie de fusion ignée.

On ignore la date de ces constructions singulières dont il existe des vestiges dans une foule de pays. Dès 1777, des forts vitrifiés étaient signalés en Ecosse, par William; en 1837, Zippe en rencontrait en Bohême. Il en est sur les bords du Rhin, en Danemark, en Norwège et le sol de la France en est bien pourvu. C'est dans les départements de la Loire, de la Creuse, de la Mayenne, de l'Orne, des Côtes-du-Nord que se présentent les plus connus. M. Stanislas Meunier a visité avec grand soin le *Camp de Péran* auprès de Saint-Brieuc, et en a rapporté des échantillons nombreux qui sont conservés au Muséum.

Souvent les matériaux qui constituent les murs des forts vitrifiés consistent en blocs de roches granitiques. C'est le cas pour Craig Phædrick, en Ecosse, pour le Puy de Gaudy et Château-Vieux dans la Creuse, pour le camp de Péran dans les Côtes-du-Nord, etc.

A Château-Vieux[1] le granit employé est formé d'orthose blanc, d'oligoclase, de quartz peu apparent et de mica noir. Les matériaux fondus constituent une bande de 4 mètres à $5^m$,50 de largeur moyenne sur une longueur considérable. Le diamètre de l'enceinte est de 125 mètres et la hauteur des murs ruinés de 2 mètres.

Chaque bloc est enveloppé d'une sorte d'écorce fondue où se sont moulés des branchages qui certainement ont servi de combustible.

Comme l'a reconnu M. Fouqué, ces matériaux fondus par un

[1] V. Daubrée. *Revue archéologique*, livraison de janvier et de juillet 1881.

procédé qu'on n'a pas su retrouver offrent au microscope des résultats fort intéressants pour la minéralogie synthétique.

Au milieu de matières vitreuses inactives, où sont noyés des minéraux granitiques plus ou moins intacts, on voit des cristaux de nouvelle formation.

Le spinelle pléonaste se signale tout d'abord par la netteté de ses octaèdres innombrables.

Des grains feldspathiques cristallisés vraisemblablement dans le sixième système forment de petits géodes. Ils sont incolores maclés deux à deux et donnent des couleurs faibles de polarisation.

A Craig Phædrick, la roche employée est un leptynite ou granit à grains très fins. Les fragments fondus sont souvent très bulleux et il arrive que les bulles sont géodiques. Le quartz a conservé ses formes anguleuses, mais le feldspath est partiellement fondu.

La fusion a déterminé la production de nombreux cristaux, parmi lesquels il est facile de reconnaître des prismes jaunâtres de pyroxène augite, non dichroïques et s'éteignant à 38°. On distingue aussi des feldspaths tricliniques maclés et tout spécialement du labrador. La mélilite ou humboldtilite forme dans la masse des prismes très longs, jaune pâle, non dichroïques, à extinction longitudinale. Des lamelles rectangulaires jaunes, peu dichroïques, à couleurs vives de polarisation et s'éteignant parallèlement, semblent appartenir à l'enstatite, bien qu'elles ne possèdent pas des lignes accentuées de clivage. Enfin, ici comme tout à l'heure, le spinelle pléonaste se montre en octaèdres fort nombreux.

Il paraît légitime d'attribuer au moins en partie les synthèses réalisées dans la substance des forts vitrifiés, à l'action de fluorures que dégage le mica par sa fusion : en tout cas, les vapeurs y ont certainement joué un grand rôle et il n'est par sûr qu'on puisse légitimement y voir des résultats de voie exclusivement sèche.

## § VI. — LES VERRES DÉVITRIFIÉS

La dévitrification du verre artificiel est un phénomène connu depuis très longtemps. Réaumur l'a étudiée d'une manière spéciale[1], et il est possible qu'il soit intervenu dans la formation de certaines roches naturelles.

Voici comment Réaumur décrit le procédé propre à dévitrifier le verre : « On mettra dans de très grands creusets, tels que les gazettes des faïenciers, par exemple, les ouvrages de verre qu'on voudra convertir en porcelaine. On remplira les ouvrages et tous les vides qu'ils laissent entre eux, de la poudre faite d'un mélange de sable blanc et fin et de gypse. Il faudra faire en sorte que cette poudre touche et presse les ouvrages de toutes parts, c'est-à-dire que ceux-ci ne se touchent pas immédiatement et qu'ils ne touchent pas non plus les parois du creuset. La poudre ayant été bien empilée, bien pressée, on couvrira le creuset, on le lutera et on le portera dans un endroit où l'action du feu soit forte. Quand on retirera et qu'on ouvrira la gazette, on verra les objets qu'elle renferme transformés en une belle porcelaine blanche. »

Dans le cours de l'année 1830, J.-B. Dumas ayant fait l'analyse comparative d'un verre dévitrifié et d'un verre transparent, retirés l'un et l'autre d'un même creuset de verrerie, considéra le premier comme une combinaison définie, plus riche en silice et moins chargé d'alcali que le second et par conséquent moins fusible. Partant de cette analyse dont le résultat n'était pas contestable, et qui d'ailleurs cadrait avec les idées émises par Berthollet dans sa *Statique chimique*, sur les cristaux observés dans le verre par Heir, Dumas considère la dévitrification comme une cristallisation du verre due à la formation de composés définis infusibles à la température actuelle au moment de la dévitrification. Il admit que cette infusibilité relative est le résultat tantôt de la volatilisation alcaline, tantôt d'un simple partage dans les éléments du verre, les alcalis passant alors dans la portion qui conserve l'état vitreux.

[1] *Histoire de l'Académie*, année 1727.

Toutefois quelques chimistes[1], et à leur tête Berzelius, ont émis une opinion différente, partagée d'ailleurs par les verriers en général et qui consiste à ne voir dans la porcelaine de Réaumur rien autre chose qu'une masse vitreuse cristallisée. Le verre, en se dévitrifiant, ne subit aucune altération ni dans la nature, ni dans la proportion des matières dont il est formé. Les cristaux agglomérés en forme de boules, isolées les unes dans les autres en une masse de verre transparente, ne diffèrent pas de celle-ci, quant à leur composition. Cela résulte d'un grand nombre d'analyses de verres cristallisés et de verres transparents[2].

M. Léon Appert a étudié spécialement les cristallisations qui se développent au sein des masses vitreuses et en déterminent la dévitrification[3] : son travail présente beaucoup d'intérêt au point de vue spécial où nous sommes placés, et il convient de lui faire quelques emprunts.

Il résulte des études de l'auteur que le corps rencontré le plus fréquemment est le quartz ; en lame mince, on constate très aisément tous ses caractères optiques qui ne peuvent laisser aucun doute. Le quartz n'est cependant pas engendré dans le verre ; il se rencontre dans les parties *infondues* et provient d'un mélange imparfait de matières vitrifiables ou d'une sorte de liquation produite au moment de la fusion du verre dans un vaisseau chauffé à trop basse température.

Quant aux minéraux réellement produits par la dévitrification, ils diffèrent suivant la composition du verre : quand le verre est uniquement sodique et calcique, c'est de la wollastonite qui se produit; quand il est magnésien et ferrugineux, c'est un pyroxène magnésien voisin du diopside. Si le verre contient de l'alumine en même temps que de la potasse, de l'oxyde de fer et de la magnésie, c'est de la méllilite, ou humboldtilite ; enfin dans certains cas plus rares, on voit se développer des cristaux de feldspaths et spécialement de l'oligoclase et du labrador.

Comme Ehrenberg l'a reconnu dès 1836[4], la porcelaine contient

[1] Pelouze. *Comptes rendus*, année 1874.
[2] Voy. Henrivaux, *Encyclopédie chimique*, t. V, 5e fasc. (Le verre et le cristal), p. 62.
[3] *Société des Ingénieurs civils*, 5e série, t. I, p. 310 (avec une planche), 1890.
[4] *Poggendorf's Annalen*, t. CXV, p. 103.

des parties actives sur la lumière polarisée. En 1847, Oschatz et Wächter ont démontré[1] que, pendant la formation de la porcelaine, il se produit dans un verre amorphe des petits cristaux prismatiques auxquels est due en partie la couleur blanche de la porcelaine. M. Behrens est revenu sur le même sujet[2] et récemment M. Vernadsky[3] a reconnu que la cuisson de la porcelaine est accompagnée d'une vraie synthèse accidentelle non pas de la sillimanite, mais de ces silicates très analogues que H. Sainte-Claire Deville et Caron ont produits en différentes circonstances.

Schultze et Stelzer[4] ont observé une transformation de la pâte des creusets employés pour la préparation du zinc en une association de cristaux de spinelle et de tridymite. C'est un fait ayant de la parenté avec la dévitrification proprement dite.

[1] *Dingler's Polytechn. Journal*, t. CVI, p. 32.
[2] *Poggendorf's*, t. CCXXVI, p. 389, 1873.
[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIII, p. 269, 1890.
[4] *Ueber die Umwandlung der Distillations gefœsse der Zinkœfen*, t. I, p. 120, 1881.

# CHAPITRE II

## SYNTHÈSES ACCIDENTELLES DE VOIE MIXTE

Nous réunissons dans le présent chapitre les synthèses minéralogiques réalisées dans des gisements, où l'homme étant intervenu à un degré variable, des réactions se sont produites sous la double influence de la chaleur et de l'eau plus ou moins impure.

Il a été impossible de séparer ici les effets des vapeurs aqueuses de ceux des eaux chaudes à une température inférieure à l'ébullition et celà pour plusieurs raisons dont il suffira d'indiquer les deux principales.

D'abord les portions superficielles des gisements où l'eau est liquide sont certainement, en bien des cas, en rapport direct avec des régions plus profondes où la température est très élevée.

Ensuite les réactions artificielles comparables à celles qui vont nous occuper n'ont pu être réalisées dans les laboratoires qu'à l'aide de la voie mixte, c'est-à-dire par le moyen de l'eau chauffée en vase clos au-dessus de sa température d'ébullition.

D'ailleurs, on ne saurait philosophiquement s'attendre à trouver ici plus qu'ailleurs des limites nettes entre les divers degrés des objets classés.

Un certain nombre des genèses qui vont être énumérées ont eu pour théâtre les usines, d'autres des excavations des mines, d'autres encore les travaux de captages d'eaux thermales.

## § I. — PRODUITS D'USINES

Nous rattachons à la voie mixte la production d'oligiste terreux signalée par M. Stanislas Meunier [1] par l'altération, sous l'action de la vapeur d'eau, de tirants en fer disposés dans des fours d'usines à gaz au-dessous des cornues. C'est une matière d'un gris bleuâtre pulvérulente. Elle constituait un cylindre dont le diamètre était plus que double de celui de la barre de fer originelle, mais que le moindre contact a désagrégé. Un second tirant moins longtemps attaqué est beaucoup moins grossi et est resté plus cohérent. Absolument insensible à l'action de l'aimant, la matière devient magnétique au chalumeau. L'acide chlorhydrique même bouillant ne dissout pas sensiblement; sa poussière est rouge; elle ne donne pas d'eau dans le tube où on la chauffe.

L'analyse n'y trouve que du fer et du carbone qui se dépose en flocon après la dissolution. En somme, les caractères, sauf la nuance bleuâtre qui paraît résulter d'une teinture par des traces de cuivre, reconnaissable par l'action de l'ammoniaque, sont ceux d'une variété terreuse de fer oligiste. La densité, il est vrai, est relativement faible; à peine supérieure à 4, 6, mais elle peut avoir été abaissée par la structure poreuse de la matière, et par son mélange avec une certaine proportion de graphite.

Pour expliquer la formation d'un semblable oxyde, on a examiné la situation des tirants de fer à l'usine à gaz et la conclusion c'est que de la vapeur d'eau est l'agent de l'oxydation des barres de fer fortement chauffées. Bien qu'il n'y ait pas eu cristallisation et depuis qu'on a démontré l'existence du fer métallique dans les régions infragranitiques, c'est un cas de synthèse minéralogique qui ne manque pas d'intérêt. Il est vrai que de Haldat annonce que des fils de fer soumis au rouge à l'action d'un courant de vapeur d'eau se hérissent de petits rhomboèdres de fer oligiste dont quelques-uns avaient jusqu'à deux millimètres de longueur. Mais si l'on se reporte à son mémoire [2], on peut se demander

[1] *Comptes rendus*, t. CI, p. 889, 1885.
[2] *Annales de physique et de chimie*, t. XLVI, p. 71, 1831.

si l'auteur a vraiment produit de l'oligiste et s'il n'a pas confondu avec des rhomboèdres de cet oxyde de simples octaèdres plus ou moins déformés de magnétite. Il ne paraît pas supposer en effet qu'on fasse jamais autre chose que de l'oligiste quand on prépare l'hydrogène par le fer : « Ce procédé qui permet d'imiter le fer de l'île d'Elbe et de Framont, n'a rien de nouveau, dit-il, *puisqu'il n'est autre chose* que celui par lequel s'opère la décomposition de l'eau dans les cours de chimie, et je dois ajouter que tous ceux qui ont pratiqué cette opération ont obtenu le produit sur lequel je veux appeler l'attention des naturalistes. » — Comme on n'a jamais pu produire ainsi d'oxyde à poussière rouge, mais bien de la magnétite ($Fe^3 O^4$), la synthèse indiquée par de Haldat devra être confirmée.

Cette circonstance ajoute un intérêt de plus à l'oligiste terreux qui s'est produit à l'usine à gaz de Vaugirard et l'absence dans sa masse de toute particule d'oxyde magnétique, produit ordinaire de l'eau sur le fer, est ici des plus remarquables.

## § II. — DÉPÔTS DES CHAUDIÈRES A VAPEUR

Les usines procurent, par voie mixte, bien d'autres reproductions minérales. Il suffit de mentionner ici les incrustations trouvées si fréquemment dans les chaudières à vapeur et spécialement dans celles où la température est fort élevée. La calcite, l'aragonite dont les cristaux ont parfois plusieurs centimètres [1] le gypse, se sont ainsi isolés fort souvent.

M. Tresca[2] a examiné les dépôts de nature variée qui s'étaient formés successivement dans les bouilleurs d'une chaudière Farcot, installée au Conservatoire des arts et métiers. Dans le premier bouilleur recevant directement l'eau d'alimentation, on trouvait du carbonate de chaux pur ; dans le second, un mélange de carbonate et de sulfate de chaux; dans le troisième bouilleur le même corps presque pur ; dans le quatrième, des écailles

[1] *Philosophical Magazine*, t. XIX, p. 330, 1841.

[2] *Société des Ingénieurs civils*, séance du 1er février 1887.

de sulfate de chaux pur ressemblant à de la porcelaine cassée. Il s'était donc produit une séparation ou une sorte d'analyse mécanique des incrustations, résultat qui doit être attribué à ce que le sulfate de chaux est aisément soluble dans l'eau tandis que le carbonate de chaux ne devient quelque peu soluble qu'avec un excès d'acide carbonique dont la chaleur ne tarde pas à opérer le dégagement.

M. O. Luedecke [1] a signalé dans une incrustation du même genre observée dans une chaudière de la mine de l'Unité à Zwickau, de l'hydrate de magnésie constitué à l'état de brucite. Ce sont des tables de plusieurs millimètres hexagonales, nacrées, d'un blanc jaunâtre dont l'aplatissement a lieu suivant la base $a^1$.

Parmi les cristaux de gypse qui se déposent dans les chaudières à vapeur alimentées d'eaux incrustantes, M. Lacroix en a signalé comme étant maclés suivant $a^{1}/_{2}$ [2]. Ils ont un centimètre de longueur et sont transparents. Ils sont toujours implanté sur les croûtes séléniteuses par la même extrémité; leur forme est celle d'un coin dont la plus grosse extrémité est surmontée d'un sommet tétraèdre.

## § III. — MINÉRAUX DE VOIE MIXTE DES HOUILLÈRES EMBRASÉES

L'incendie spontané des houilles doit trouver place ici : les minéraux qui s'y produisent résultent des synthèses accidentelles puisque sans les excavations produites par l'homme, l'air ne serait pas parvenu au contact des matières combustibles, et d'un autre côté les minéraux résultent pour la plupart de la voie mixte, car les vapeurs abondent parmi les corps réagissants, dont beaucoup sont portés au rouge. Dans le nombre sont peut-être des synthèses de voie sèche du genre de celles qui nous ont occupées page 70, mais le départ ne saurait en être fait avec précision.

Dès 1850, M. Blondeau a signalé la variété des produits résultant à Cransac, dans l'Aveyron, de l'incendie souterrain de cou-

[1] *Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie*, t. VII, p. 502, 1883.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. XII, p. 515, 1889.

ches de schistes charbonneux [1]. Les plus remarquables sont le soufre natif et des concrétions salines en efflorescence très diversement colorées et qui pour la plupart sont solubles dans l'eau. Elles donnent naissance par un simple lavage naturel à des sources minérales où diverses catégories de malades vont suivre des traitements [2].

Les environs de Saint-Etienne, dans la Loire, doivent aussi être cités parmi les localités où les houillères embrasées ont déterminé la production de minéraux.

A cet égard il convient d'abord de renvoyer à un travail très détaillé de M. Mayençon [3]. La promenade dans ces régions est singulière et par exemple le sol de la Ricamarie fait involontairement penser à quelque pays volcanique. Aucune végétation n'est possible, le sol est brûlant et ses crevasses laissent sortir des vapeurs âcres et corrosives. Sur les roches se condensent des efflorescences très variées que signalent des couleurs parfois très vives.

Parmi les efflorescences blanches on peut citer le chlorhydrate, le bromhydrate et l'iodhydrate d'ammoniaque parfois en beaux cristaux. L'acide arsénieux constitue en certains points des octaèdres parfaitement nets.

Au nombre des minéraux accidentels des houillères embrasées figure spécialement le réalgar ou bisulfure d'arsenic parfois assez abondant et que signale sa couleur rouge si reconnaissable.

Le réalgar amorphe figure dans des efflorescences non plus rouges mais orangées. L'orpiment l'accompagne souvent. Le soufre colore certaine fissure en jaune par de longues traînées de cristaux ayant la même forme et les mêmes allures que ceux des terrains volcaniques.

Des efflorescences noires se rencontrent aussi. Elles consistent en divers sulfites et hyposulfite, en sulfoarséniure d'ammoniaque et surtout en arsenic métallique plus ou moins associé à de l'arsenite d'ammoniaque.

M. Mayençon a recueilli aussi des aiguilles extrêmement bril-

[1] *Mémoires de la Société des lettres, sciences et arts de l'Aveyron*, t. VII, 1850.

[2] STANISLAS MEUNIER. *Géologie régionale de la France*, p. 50, 1889.

[3] *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 491, 1878.

lantes dont tous les caractères cristallographiques et chimiques sont ceux du sulfure de bismuth.

Le même auteur signale dans les mêmes gisements le carbonate de lanthane et de cérium.

A côté des efflorescences il faut mentionner des croûtes provenant de ruissellements qui s'évaporent et contiennent de l'alun de potasse et de l'alun d'ammoniaque dont la quantité est suffisante parfois pour déterminer une vraie exploitation par lavage. Le sulfate de fer, le sulfate d'alumine[1], le sulfate d'ammoniaque et d'autres sels ammoniacaux constituent des petites stalactites.

Tous ces produits imprègnent les zones superficielles du sol. Si on pénètre sous la surface on en voit d'autres qui ont été étudiés non seulement à Saint-Etienne mais à Commentry, dans l'Allier, et dans plusieurs autres localités. Nous avons enuméré quelques-uns des plus remarquables en traitant ci-dessus des synthèses accidentelles de voie sèche.

Des roches de la solfatare de Pouzzolles ayant été soumises à la chaleur dans le but d'extraire le soufre qui les imprègnent, de l'alun de potasse y cristallisa accidentellement ainsi que Dufrenoy le reconnut.

## § IV. — MINÉRAUX DES SOURCES CAPTÉES

C'est au moyen de diverses eaux minérales que les Romains ont, très inconsciemment d'ailleurs, disposé des expériences dont les produits sont analogues aux minéraux.

Ces expériences involontaires sont toutefois bien éloignées de remplir les conditions naturelles, puisque parmi les éléments réagissants figurent des métaux à l'état natif.

Dans beaucoup de localités balnéaires des Romains, les malades venaient faire offrande au dieu de pièces de monnaie en or, en argent ou en bronze. Ces pièces étaient souvent coupées en deux comme si la seconde moitié ne devait être donnée qu'après guérison.

[1] STANISLAS MEUNIER. *Examen lithologique des échantillons recueillis à Commentry*, p. 631.

Parmi les produits que nous allons décrire, beaucoup dérivent certainement de réactions identiques à celles que la voie humide met en œuvre. Cependant cette dernière s'est ordinairement montrée inefficace pour les développer dans les laboratoires. Peut-être une durée suffisante des expériences fournirait-elle des résultats positifs. En tous cas comme la méthode de Sénarmont a fourni des reproductions pareilles, nous sommes autorisés à maintenir ici, au moins provisoirement, les faits dont il s'agit.

On sait que les sources chaudes de Bourbonne (elles ont de 58 à 68 degrés) jaillissent des argiles bariolées situées à la partie supérieure du grès bigarré, sous le muschelkalk. Elles émergent non loin de failles se rapportant aux fractures qui ont ouvert la vallée. Les substances en dissolution qu'on y rencontre sont surtout des chlorures et des sulfates à base d'alcali, de chaux et de magnésie, et aussi des bromures et des carbonates de chaux et de fer, des silicates alcalins, des traces d'arsenic et de manganèse. Il y a aussi de l'ammoniaque, de l'iode, du bore, du cuivre, de la lithine, de la strontiane, du cæsium et du rubidium.

Des minéraux de nouvelle formation ont été rencontrés dans un puisard romain, établi sur la principale source de Bourbonne, et qui fut mis à sec en 1874. M. Daubrée, dans un mémoire devenu classique et intitulé : *Formation contemporaine de diverses espèces minérales cristallisées de Bourbonne-les-Bains* (Dunod éditeur, 1876), a étudié avec beaucoup de détails ces minéraux, et on nous saura gré de donner ici un extrait de ce travail.

Les minéraux en question ont été trouvés à la partie inférieure du puits, c'est-à-dire à $7^m,80$ au-dessous du pavé des bains civils. En y arrivant, on rencontra d'abord une boue argileuse noirâtre renfermant des débris de bois, ainsi que des milliers de noisettes, de glands, et quelques noyaux de fruits. Sous cette couche qui avait 30 centimètres d'épaisseur, était une couche de sable gris épaisse de 15 centimètres, à laquelle succédait sur 10 centimètres d'épaisseur une boue noirâtre semblable à celle de la couche supérieure.

Après avoir déposé sur la chaussée trois ou quatre mètres cubes de la boue provenant de cette troisième couche, on y aperçut quelques médailles ; aussitôt on les soumit avec soin au

lavage sur un tamis, opération qui amena la découverte de plus de 4,700 médailles, la plupart de bronze ou de laiton, d'autres d'argent ou d'or.

A ces médailles étaient associées des objets variés, tels que statuettes en bronze, épingles et bagues en or pâle allié de beaucoup d'argent (electrum), débris de cadres en plomb, des grains de collier en succin, une plaque de lignite-jayet taillé rectangulairement, etc.

Au-dessous du niveau où abondaient les médailles se trouvait une quatrième couche qui, sans frapper tout d'abord autant l'attention que la découverte archéologique n'est certes pas moins remarquable. Cette couche, de 5 centimètres environ, est formée de fragments pierreux, principalement de grès grisâtre avec quelques silex. Au lieu d'être restés isolés, ces fragments étaient plus ou moins solidement cimentés par des substances à éclat métallique et très nettement cristallisées.

Ce conglomérat renfermait également de très nombreuses médailles, des centaines, et même très probablement des milliers; mais beaucoup ont disparu, quelquefois en laissant leur empreinte pour donner naissance aux substances cristallisées dont il va être question. Parfois ces minéraux de formations nouvelles ont agglun é le sable quartzeux qui enveloppait la médaille de manière à présenter la forme d'un sphéroïde aplati, rappelant dans son ensemble celle de certains oursins.

Parmi les substances minérales de Bourbonne, M. Daubrée distingue :

Celles qui se sont formées aux dépens du bronze;

Celles auxquelles l'attaque du plomb a donné naissance;

Celles qui ont été formées par le fer et particulièrement la pyrite;

Les zéolithes et autres minéraux engendrés dans le béton par une réaction sur les substances que renferment ces maçonneries;

Des silicates d'alumine hydratés et d'autres substances déposées sous forme de boue.

Parmi les minéraux associés aux médailles et autres objets en bronze, l'auteur a reconnu les espèces signalées ci-après :

La chalkosine ou cuivre sulfuré est en cristaux très nets, qui

ont la forme de tables hexagonales, bordées de biseaux dans tout leur pourtour. Ces cristaux sont parfois maclés deux à deux, en croix, suivant la disposition fréquente dans les cristaux naturels. Ils sont comparables à ceux de Redruth en Cornouailles, connus pour la netteté de leurs formes et pour leur éclat.

Un enduit bleuâtre, dans lequel on distingue au microscope des lamelles hexagonales, offre les caractères d'un sulfure naturel de cuivre, plus riche en soufre, comme la covelline.

La chalkopyrite, ou cuivre pyriteux, n'est pas seulement reconnaissable à sa couleur jaune caractéristique, mais aussi à sa forme cristalline en octaèdres : elle s'est aussi déposée sous la forme mamelonnée.

D'autres parties, fortement irisées, affectent la forme d'octaèdres réguliers et de cubes à faces un peu courbes, et appartiennent certainement à la philippsite ou cuivre panaché dont ils offrent toutes les particularités.

Les cristaux de tétraédrite qui se sont formés avec le plus d'abondance ont la forme de tétraèdres réguliers bordés d'un biseau $\frac{1}{2}$ $(a^2)$; non seulement ils ont la forme du cuivre gris, mais ils en ont l'éclat et les autres caractères...

La tétraèdrite s'est formée, soit en cristaux isolés, soit en croûtes cristallines; l'une de ces croûtes atteint 2 à 3 millimètres d'épaisseur.

Les quatre espèces qui viennent d'être signalées sont souvent réunies dans une seule pièce.

De nombreux morceaux de bois sont disséminés au milieu de ces cristallisations; ce bois a pris une teinte d'un brun clair, qui se rapproche de celle de certains lignites où la structure ligneuse s'est conservée.

Pour expliquer la formation de ces minerais métalliques, au milieu de la boue, sous l'influence de l'eau minérale qui la traverse sans cesse, on est amené à admettre que les sulfates en dissolution, sous l'influence des matières végétales qui étaient en présence, se sont en partie réduits à l'état de sulfures. Cette sorte de réduction dont on connaît bien d'autres exemples, paraît être aidée, conformément à la loi de Berthollet, par la nature insoluble des sulfures métalliques qui en sont le produit.

Il est remarquable que, au milieu de ces circonstances fortuites, le sulfate complexe désigné sous le nom de tétraédrite se soit formé avec une netteté si parfaite, appelant l'antimoine et les autres éléments, comme par une sélection et en vertu de lois d'équilibre. Ce minéral, ainsi que la chalkopyrite, la philippsite et la chalkosine, produits les uns à côté des autres, dans des circonstances de composition et de température probablement assez analogues apportent des exemples de la grande tendance de certaines combinaisons naturelles à se former, même au moyen de substances qui se rencontrent dans des proportions indéfinies.

La présence de l'antimoine, élément essentiel de la tétraédrite, est de nature à surprendre, car ce métal, dont on a reconnu des traces dans les sources minérales de diverses localités, n'a pas été signalé, au moins jusqu'à présent, dans celles de Bourbonne-les-Bains.

C'est donc vraisemblablement aux objets enfouis dans le puisard que ce métal a été emprunté. Les Romains, sans connaître l'antimoine métallique, employaient plusieurs de ses combinaisons, par exemple le sulfure, pour peindre le contour des yeux. Aucune substance visiblement antimoniale n'a été mentionnée parmi les objets découverts dans les boues du puisard; mais cet antimoine peut avoir été fourni par certaines médailles. On peut le supposer, d'après les nombreuses analyses de bronze antique dont on est redevable à M. de Fellenberg ; quelques-unes y mentionnent l'antimoine (dans la proportion de 0,001 à 0,006). La présence de l'antimoine dans quelques minerais de cuivre, et notamment dans le cuivre gris, rend compte de ce mélange aussi bien que de l'existence du cobalt et du nickel et d'autres métaux accidentels dans les mêmes bronzes antiques.

Dans le but de rechercher plus exactement d'où pourrait provenir l'antimoine qui a servi à former des cristaux de cuivre gris antimonial ou tétraédrite dans le puisard romain des thermes de Bourbonne, on a soumis à l'analyse chimique trois médailles, l'une de bronze qui était incrustée de cette substance, une autre en bronze du voisinage de la première et non incrustée et une troisième en laiton.

L'analyse faite, on a constaté l'absence de l'antimoine et, en

même temps, une forte proportion de plomb qui dans l'un des deux bronzes, s'élève à 16 p. 100.

L'auteur a aussi procédé à l'examen d'un échantillon de plomb partiellement oxydé et passé à l'état de carbonate et de sulfate, qui se trouvait dans le voisinage; on n'y a pas non plus trouvé d'antimoine, mais on y a constaté 10,40 p. 100 d'étain; ce dernier métal y avait probablement été ajouté artificiellement.

Déjà le cuivre sulfuré avait été obtenu par M. Becquerel dans des réactions lentes. Des cristaux très nets de cette substance avaient d'ailleurs été rencontrés à Plombières dans des conditions analogues à celles des thermes de Bourbonne, c'est-à-dire implantés sur un robinet romain en bronze, qui était plongé dans l'eau minérale.

D'un autre côté, quelques médailles romaines extraites du bassin des sources de Bagnères-de-Bigorre, étaient transformées en une substance offrant les caractères de la chalkopyrite, mais sans cristallisation déterminable.

Quant à la philippsite de formation moderne, elle n'avait pas été signalée en cristaux bien caractérisés, comme celle de Bourbonne. Cette dernière rivalise avec la philippsite des anciens gisements, qui n'a pas ordinairement des formes plus nettes.

On voit que ce que la découverte de Bourbonne-les-Bains offre de plus nouveau, c'est la formation du sulfure double de cuivre et d'antimoine constituant l'espèce tétraédrite.

La pyrite cuivreuse, bien que souvent recouverte par le cuivre gris, s'est parfois aussi superposée à sa surface en enduits minces, comme il est arrivé parfois dans les filons. L'ordre de succession des diverses espèces ne paraît donc pas avoir été constant dans la source de Bourbonne.

Parmi les modifications qu'ont subies les médailles de bronze dans les réactions auxquelles sont dus les nouveaux composés, il est une épigénie qui ne doit pas être passée sous silence. Tout en ayant perdu la netteté de son relief, la médaille a souvent conservé sa forme générale. Tandis que sa partie interne montre encore l'éclat et la couleur du bronze, sa partie externe se compose d'une couche blanche, d'apparence terreuse, que l'examen chimique a fait reconnaître comme consistant en oxyde d'étain,

faiblement coloré en vert par des traces de sels cuivreux. Il s'est donc produit dans les pièces un véritable départ, en raison de la différence des affinités chimiques des métaux qui les composent : le cuivre est entré dans les combinaisons sulfurées, tandis que l'étain s'y est refusé et a passé à l'état d'oxyde.

Dans l'intérieur d'une tête de bronze doré, au milieu d'une masse effervescente formée de carbonate de chaux on distingue beaucoup de petits cristaux rouges, dont les caractères sont ceux de la cuprite.

Dans un tuyau de bronze servant de raccordement avec les tuyaux de plomb, on distingue, comme dans la tête de bronze, des cristaux octaédriques à poussière rouge brunâtre, donnant avec le borax la réaction du cuivre et consistant en cuprite. Ces cristaux sont associés à une matière noire pulvérulente, donnant avec le borax les réactions de l'oxyde noir de cuivre, et paraissant une variété terreuse de mélaconise.

Ces deux oxydes sont accompagnés d'une substance amorphe, verte, à cassure conchoïdale, translucide, fragile, à poussière blanc verdâtre, devenant noire à la flamme oxydante, donnant au chalumeau les réactions du cuivre avec un squelette de silice, et décomposable par l'acide chlorhydrique en laissant de la silice gélatineuse comme résidu : c'est donc de la chrysocolle.

Un autre tuyau de bronze présente à son intérieur un enduit vert qui donne les réactions du cuivre et du chlore, et qui consiste en oxychlorure de cuivre ou atacamite.

Enfin un clou en bronze, trouvé à 3$^{m}$,50 de profondeur, présente aussi de la cuprite en octaèdres, avec du cuivre métallique qui paraît résulter d'une décomposition du bronze et qui ressemble au cuivre natif.

L'attaque du plomb a donné naissance également à divers minéraux : anglésite, cérusite, phosgénite, galène. La phosgénite surtout a été produite en abondance.

Un tuyau de plomb perforé par l'action énergique de l'eau minérale était enveloppé sur une épaisseur variable qui va jusqu'à 8 ou 10 centimètres de cristaux blancs, d'un éclat adamantin. Ces cristaux donnent à la fois les réactions du plomb, de l'acide carbonique et du chlore. Leur forme est celle d'un prisme à

huit faces, dont tous les angles sont égaux. Ils présentent la forme primitive $h^1$, avec une troncature sur les arches verticales $h^2$; ils ont un clivage parallèle à la base du prisme. La croix noire qu'ils montrent sous l'action de la lumière polarisée, indique qu'ils sont doués de la double réfraction à un axe. Ces cristaux offrent donc les caractères chimiques et cristallographiques de la phosphogénite.

Un autre tuyau de plomb entourant un tuyau de cuivre à peine altéré avait sa surface extérieure également recouverte d'une couche de phosgénite cristallisée, dont l'épaisseur est de 2 à 3 millimètres.

Sur cet encroûtement de phosgénite est un enduit métallique, d'un gris bleuâtre, qui n'est autre chose que de la galène, offrant en quelques points de très petits cristaux.

Cette galène est mélangée de gypse, soit en petits cristaux, soit en plaquettes. La présence des sulfates dans l'eau minérale, et celle de la chaux dans les bétons rendent facilement compte de la formation de cette dernière combinaison.

D'après la disposition des trois substances ainsi associées, la galène paraît résulter de la décomposition de la phosgénite, sous l'influence combinée des matières organiques réductrices et du gypse, ou des eaux sulfatées qui déposaient le gypse.

De l'anglésite (cristaux incolores, transparents, en tables rectangulaires avec biseaux) s'est formée sur un anneau de fer scellé au plomb dans une dalle de grès. A ces cristaux d'anglésite sont associés des cristaux gris, à éclat gras, de forme cubique et qu'on prendrait pour de la galène; cependant ils ne présentent pas les clivages de cette substance; leur poussière est grisâtre, ils donnent les réactions du chlore et de l'acide carbonique en même temps que du plomb; ils paraissent avoir la composition de la phosgénite. Au lieu d'être microscopiques, ces cubes, qui ont probablement appartenu à de la galène avant l'épigénie, ont environ 1 millimètre de côté.

De l'oxyde de plomb ou litharge s'est déposé dans les fissures des tuyaux de plomb en paillettes orangées et translucides. Le même fait s'est produit à Plombières.

Le fer qui se trouvait immergé dans l'eau thermale de Bour-

bonne, ne s'est pas transformé en une rouille ordinaire. Comme exemple de l'action de l'eau thermale sur le métal, M. Daubrée mentionne une ferrure en bois qui y était plongée depuis deux ans seulement. Un essai chimique fait sur le produit de l'oxydation de cette ferrure montre qu'il contient de la silice faisant gelée sous l'influence des acides (3,50 p. 100) et qui par conséquent était combinée au peroxyde de fer.

En même temps que le fer a été attaqué par l'eau, le bois qui y était enchâssé a pris une teinte ocreuse, et s'est imprégné de substances inorganiques, particulièrement de peroxyde de fer, mélangé aussi de silicate, ainsi que de carbonate de chaux, et peut-être de carbonate de protoxyde de fer.

Cet exemple de l'affinité de l'acide silicique pour le fer a son analogue à Plombières, où le fer, en s'oxydant dans l'eau thermale, a produit également un silicate hydraté.

La pyrite n'a pas été observée au milieu des divers sulfures cuivreux et cristallisés qui se sont déposés autour des médailles romaines; mais elle s'est produite à peu de distance de ces incrustations et dans deux parties différentes du sous-sol.

D'abord dans un sondage pratiqué sur le point même d'émergence de la source, la sonde a ramené de petits galets et des grains de quartz, ainsi que des fragments anguleux de grès bigarré. Quelques-uns de ces grains, ou fragments quartzeux, sont enveloppés de pyrite de fer. Cette substance s'est déposée à leur surface, en croûtes éminemment cristallines, dans lesquelles on aperçoit de nombreuses faces triangulaires. La pyrite, au lieu d'y être répartie uniformément, forme quelquefois des traînées allongées.

Ce qui montre bien que cette pyrite est de formation contemporaine, c'est qu'elle s'est appliquée, exactement avec les mêmes caractères, sur quelques-uns des silex taillés de main d'homme en forme de couteau, et rencontrés au fond du puisard romain avec d'autres objets antiques.

Cette pyrite par la manière dont elle s'est déposée, rappelle tout à fait celle qui a été rencontrée dans le bassin de plusieurs sources thermales, que l'on a eu l'occasion de fouiller, notamment dans celles d'Aix-la-Chapelle et de Bourbon-Lancy. Ce sont visi-

blement, de même que les sulfures cuivreux associés aux médailles, des dépôts formés par l'eau minérale sur son trajet. La source de Bourbonne renferme du fer; mais l'oxyde de fer, naturellement mélangé aux argiles, peut aussi avoir passé à l'état de sulfure, par suite de la réduction des sulfates tenus en dissolution.

En outre, le sable quartzeux accumulé au-dessous du puisard et rapporté également par la source a été soumis à un lavage, de manière à en séparer les parties les plus lourdes. On y a distingué alors d'innombrables petits grains de pyrite hérissés de cristaux et ayant un diamètre de moins d'un quart de millimètre. Quelques-unes de ces graines ont des formes irrégulières et paraissent être les débris d'enduits semblables à ceux qui viennent d'être signalés; d'autres sont arrondies comme des réductions en miniature des rognons de pyrite que l'on rencontre dans divers terrains. Quelques-uns enfin paraissent cubiques.

D'un autre côté, en visitant attentivement les briques d'un carrelage romain établi au-dessous d'un canal de conduite d'eau, M. Daubrée y a également reconnu la présence de la pyrite.

Ce minéral s'est produit au milieu de la chaux qui enveloppe chaque brique, dans de petites cavités; il se présente en globules d'un jaune de béton, terminés par des faces cristallines; mais ces faces sont si petites que l'on n'a pu acquérir la certitude qu'elles appartiennent à la pyrite cubique et non à la marcassite. Toutefois, leur belle couleur jaune et leur inaltérabilité rendent la première supposition la plus probable.

Des cristaux de calcite d'une limpidité rare et montrant la forme d'un rhomboèdre très aigu, se sont formés avec la pyrite, dans les petites géodes.

Il est remarquable que les boursouflures des briques du carrelage dont il s'agit ne renferment pas seulement des enduits de zéolithes, mais aussi des noyaux de calcite cristalline. Ebelmen a montré comment la réaction du sulfate de chaux sur l'oxyde de fer, en présence des matières organiques, peut produire du bisulfure de fer et du carbonate de chaux avec dégagement d'acide carbonique. La présence de la calcite intimement associée à la pyrite dans le carrelage de Bourbonne, correspond peut-être à une réaction analogue.

Tandis que la pyrite de formation contemporaine que l'on a signalée dans quelques localités s'est, en général, appliquée en enduits amorphes, celle qui vient d'être mentionnée à Bourbonne se distingue par un état cristallin.

Dans diverses parties du béton, la chaux attire l'œil par une couleur bleue : c'est constamment autour de menus débris de bois que la substance de cette couleur s'est déposée sous forme d'enduits très minces et pulvérulents.

L'absence de soufre qui y a été constatée au chalumeau, montre qu'elle diffère de la lazulite : c'est de la vivianite, dont le phosphore a visiblement été fourni par le bois.

Sur un autre point, ce sont des débris de dents (de chèvre ou de bœuf), qui se sont enveloppées d'un enduit mince et fortement adhérent de vivianite.

Des zéolithes et d'autres minéraux ont été engendrés dans le béton par une réaction sur des substances que renfermaient les maçonneries. Comme dans bien d'autres constructions romaines, beaucoup de fragments de briques étaient disséminés dans la chaux. C'est surtout dans les boursouflures de ces briques, visibles ou microscopiques, que les substances minérales nouvelles se sont développées.

Quelquefois ces cavités sont tapissées de cristaux incolores, ayant la forme d'un rhomboèdre voisin du cube et les autres caractères de la chabasie.

On rencontre aussi souvent, dans les mêmes géodes, des cristaux de christianite ou harmatome calcaire, maclés et ayant la forme des cristaux de la nature.

Dans le béton d'une galerie romaine, certaines cavités renferment des cristaux très petits, tout à fait limpides et incolores, ayant la forme d'un prisme hexagonal qui paraît régulier. Traités par l'acide chorhydrique étendu, ils font immédiatement gelée, même à froid; la dissolution précipite par l'oxalate d'ammoniaque; de plus, si on l'évapore sous le microscope, on voit apparaître de petits cristaux cubiques. C'est une zéolithe qui ressemble beaucoup à celle que M. de Rath a naguère découverte au lac de Laach, dans du calcaire enveloppé par la roche volcanique. Il y a cette différence que les cristaux de Bourbonne sont basés, au

lieu d'être terminés par un pointement. S'il n'y a pas identité entre les deux substances, celle de Bourbonne constituerait probablement une espèce nouvelle.

D'autres cristaux, également transparents, incolores et très petits, sont disséminés dans la chaux du même béton, et présentant la forme de prismes allongés, sans qu'on puisse s'assurer qu'ils appartiennent au système hexagonal; car ils ne sont pas mesurables. Il serait possible qu'ils constituassent une variété de l'espèce précédente.

Dans les mêmes conditions que les zéolithes, c'est-à-dire dans les boursouflures des briques, on rencontre çà et là du carbonate de chaux, sous les états de calcite et d'aragonite. Parmi les formes qu'affecte la première espèce, il convient de mentionner celle de prismes hexagonaux réguliers, terminés par un rhomboèdre, probablement le rhomboèdre primitif. Ces cristaux sont complètement limpides et incolores.

En outre, dans le dallage dont il a été question plus haut, à l'occasion de la pyrite qui s'y est formée, la calcite est en masses cristallines, dans les cavités de la terre cuite qu'elle remplit totalement.

Les Romains ont étendu autour des points d'émergence des sources thermales, qu'ils savaient aménager si habilement, une maçonnerie ou béton (blocage), composée de fragments de briques et de pierres (grès ou calcaires), réunis par un ciment de chaux. Dans diverses localités, on a eu occasion d'entailler ces maçonneries antiques qui, depuis des siècles, étaient immergées dans de l'eau minérale, douée d'une température plus ou moins élevée, et alors, on a reconnu que, dans certaines parties, ces masses avaient subi une action chimique, et, par suite, une transformation très remarquable, tant au point de vue de la chimie et de la minéralogie qu'à celui de la géologie.

Le béton, qui a été appliqué de la sorte à proximité des sources thermales de Plombières (Vosges) s'étend sur plus de 100 mètres de longueur, avec une épaisseur qui, sur quelques points, atteint 3 mètres. Cette nappe de maçonnerie repose parfois sur le granit même ; mais, en général, elle est séparée de la roche solide par du gravier d'alluvion. L'eau thermale qui jaillissait dans le gravier se

trouvait emprisonnée sous le béton, et en sortait par des cheminées verticales en pierre de taille, dans lesquelles elle s'élevait pour s'écouler ensuite vers les piscines : de cette manière les infiltrations de la rivière, qui coule dans la même nappe de gravier, étaient isolées de l'eau thermale.

Ainsi que M. Daubrée l'a reconnu, sous l'action prolongée de l'eau minérale qui pénètre continuellement dans le massif de béton, le ciment calcaire et les briques elles-mêmes ont été en partie transformées.

Les combinaisons nouvelles qui se sont produites se montrent dans les cavités de la masse, et particulièrement dans les boursouflures des briques, où elles forment des enduits mamelonnés et quelquefois cristallisés. L'examen microscopique a fait reconnaître à l'auteur que les mêmes espèces minérales se sont aussi formées dans les moindres pores de ces matériaux.

Les combinaisons les plus remarquables sont des silicates hydratés, de la famille des zéolithes et de l'acide silicique libre, à divers états.

Dans beaucoup de boursouflures des briques, il s'est déposé des cristaux incolores, d'une limpidité parfaite, ayant la forme de rhomboèdres voisins du cube. De même que la plupart des cristaux de chabasie, ils sont faiblement striés parallèlement aux arêtes ; ils en présentent parfois aussi la macle caractéristique. La mesure des angles des cristaux ne laisse aucun doute sur leur identité avec ceux de la chabasie ; les caractères chimiques sont tout semblables.

Certaines fissures du ciment calcaire, ainsi que les briques, renferment des cristaux parfaitement transparents et incolores ; leur forme est celle d'un prisme rectangulaire, surmonté d'un pointement pyramidal qui repose sur ses arêtes. D'après les angles que Sénarmont a mesurés, cette autre zéolithe est de l'harmotome à base de chaux ou christianite.

D'après M. des Cloizeaux, la christianite de Plombières paraît identique à celle de Marburg et à la philippsite de la Somma. Ses cristaux seraient des pénétrations en croix de deux individus qui ne laissent entre eux aucun angle rentrant. Le plan des axes optiques est normal à la base *p* et à la face *g* de la forme primi-

tive (prisme rhombique de 111°15). La bissectrice aiguë positive est parallèle à la petite diagonale de la base.

La christianite accompagne ici la chabasie, absolument comme dans les trapps amygdaloïdes de l'Islande.

L'examen microscopique de la pâte y a décelé de la mésotype bien reconnaissable à sa forme cristalline ; elle se montre en prismes terminés par des bases perpendiculaires à l'axe et offrant une disposition radiée; ces cristaux ont une vive action sur la lumière polarisée. Après l'action de l'acide, ils laissent, comme résidu de l'attaque, des prismes de même forme, mais sans action sur la lumière polarisée, qui sont probablement les squelettes siliceux des premiers cristaux (longueur environ $0^{mm},1$ sur $0^{mm},2$ de largeur). La mésotype se présente exactement avec le même aspect dans les pores de certains basaltes : un échantillon des environs de Donnersberg, en Bohême, offre un exemple frappant de cette ressemblance.

Quelques géodes renfermées dans la partie calcaire sont intérieurement recouvertes de pointements en pyramide aiguë à base carrée. L'analyse a montré que cette substance est un silicate hydraté de potasse et de chaux, dans les proportions qui constituent l'apophyllite, minéral dont elle a d'ailleurs la forme cristalline. Chauffée dans un tube ouvert, elle donne même la réaction du fluor, comme les apophyllites naturelles.

Les cristaux de chabasie sont fréquemment recouverts de petits globules hérissés de cristaux microscopiques, qui ont tous les caractères de la variété de gismondine, à laquelle on a autrefois donné le nom d'abrazite et qui se trouve abondamment dans les boursouflures de la roche volcanique de Capo di Bove, près Rome. On rencontre plus rarement des cristaux en aiguille qui ont l'aspect et les caractères chimiques de la scolézite. Souvent la zéolithe étant amorphe n'est pas susceptible d'être exactement définie.

Les enduits de zéolithe cristallisés sont toujours très minces; leur épaisseur est inférieure à un millimètre.

Dans des cavités situées à la partie inférieure de la couche de maçonnerie et à proximité des points qui reçoivent un jet direct d'eau thermale, il s'est produit assez abondamment des dépôts

gélatineux, transparents et incolores. On les a surpris, en voie de précipitation, dans les entailles que l'on ouvre au milieu des maçonneries imbibées d'eau. En se desséchant à l'air libre, la substance devient, au bout de quelques heures, opaque et d'un blanc de neige. Sa surface mamelonnée, ses couches concentriques, sa cassure fibreuse rappellent tout à fait la structure de la calcédoine, de la malachite, de l'hématite brune et d'autres espèces minérales concrétionnées. Elle fond facilement au chalumeau en bouillonnant ; elle fait gelée avec les acides et présente les caractères d'un silicate. Selon les conditions de température dans lesquelles on la place successivement, elle perd ou elle gagne de l'eau, et paraît présenter des propriétés hygroscopiques semblables à celles que M. Damour a étudiées dans les zéolithes.

L'analyse a montré que cette substance est un silicate de chaux hydraté.

De la silice hydratée et de l'opale sont mélangées en proportions variables à ce dépôt gélatineux. Le mélange est même reconnaissable sur quelques grains par l'essai de la dureté et la résistance aux acides; il rend difficile de préciser une composition quantitative.

M. Daubrée a recueilli à Plombières une variété d'halloysite, dans les filons de quartz et de fluorine à travers lesquels jaillissent les sources thermales; au milieu des masses foncées de fluorine, l'œil est attiré par une substance d'un blanc de neige, d'abord molle et translucide, mais qui devient opaque par la dessiccation ; elle forme des veines de 2 à 3 centimètres d'épaisseur. Cette substance dont la formation paraît se continuer aujourd'hui, et qui a reçu le nom de savon minéral, savon de Plombières ou saponite, a été analysée successivement par Berthier et par Nicklès. C'est un silicate d'alumine hydraté, qui est mélangé de gypse.

L'opale mamelonné translucide et incolore, appartenant à la variété appelée hyalite, se rencontre à Plombières associé aux zéolithes et parfois avec abondance. Comme exemple, on peut citer une fissure de la maçonnerie où cette substance se montre en nombreux mamelons.

Dans les pores microscopiques de la roche on a également reconnu l'opale de la variété hyalite, sous forme de globules très petits

($0^m$,003), n'ayant qu'une très faible action sur la lumière polarisée, comme les substances gommeuses.

Les briques antiques dans le tissu desquelles il s'est formé des zéolithes à Plombières présentent aussi, parfois, dans leurs pores, de petits sphérolithes fibreux et rayonnés. Ces sphérolithes diffèrent de ceux d'opale, dont il vient d'être question, par la forte action qu'ils exercent sur la lumière polarisée; ils donnent une croie noire fixe lorsqu'on tourne la préparation entre les nicols croisés; en un mot, ils présentent les caractères optiques de la calcédoine. D'ailleurs, les globules dont il s'agit rayent le feldspath et sont inattaquables par les acides. Quelquefois ces globules se sont appliqués sur les parois des cavités et forment une série de demi-sphères contiguës entre elles; leur diamètre atteint $0^m$,02.

Dans certains enduits blancs, et quelquefois violacés, qui se sont déposés sur des fragments des roches du béton, on trouve de la chaux fluatée pulvérulente et formée de cristaux microscopiques. Elle est souvent avoisinée par l'apophyllite, qui elle-même renferme du fluor.

Beaucoup de cavités contiennent aussi la chaux carbonatée rhomboédrique associée à la chabasie, comme dans les roches volcaniques de l'Islande. Elle se présente avec des formes variées; tantôt en scalénoèdre $d\frac{6}{5}$ surmonté du rhomboèdre, tantôt en rhomboèdres.

Des cristaux blancs d'aragonite, en double pyramide à six pans et très aiguë, rappellent particulièrement les échantillons des gites de fer de Framont et de certains basaltes. C'est la variété de forme nommée apotome par Haüy, avec le biseau $e^1$. Plus souvent, l'aragonite est en cristaux aciculaires, incolores ou d'un vert tendre, qui forment de petites houppes à l'intérieur des géodes.

Des faits analogues ont été observés à Luxeuil, à Bourbonne-les-Bains et en Algérie, aux environs d'Oran.

En 1881, des travaux de captage exécutés en Corse sur les sources de Baracci ont amené la trouvaille de médailles romaines en bronze constituant évidemment des *ex-voto* médicaux; l'une d'elles porte l'effigie de la déesse *Salus* ou Hygie. Avec elles se trouvent des corps circulaires provenant sans aucun doute de l'altération par l'eau minérale de médailles analogues. En les brisant, on y trouve

**successivement : une croûte extérieure toute cristalline, une mince couche pulvérulente d'un gris d'acier, enfin une lamelle de bronze représentant le résidu de la pièce corrodée. D'après l'étude qu'a faite M. Daubrée[1], la matière cristalline de l'extérieur consiste en un sulfure double de cuivre et d'étain fort analogue à la stannine de la nature.**

*Comptes rendus*, séance du 10 janvier 1881.

# CHAPITRE III

## SYNTHÈSES ACCIDENTELLES DE VOIE HUMIDE

Dans une foule de points, les travaux opérés dans les régions superficielles de la terre déterminent la production d'espèces minérales. A côté de celles que l'homme a eu en vue d'obtenir, il s'en fait souvent de tout à fait accidentelles dont l'observation peut jeter du jour sur divers chapitres de la minéralogie.

### § I. — MINÉRAUX DES USINES ET DES MINES

Ainsi dans les marais salants, outre le sel gemme, on voit cristalliser plusieurs espèces tout à fait différentes.

Tel est le gypse qui constitue parfois au fond des marais un revêtement continu déjà mentionné à un autre point de vue.

La carnallite ($K\,Cl + 2\ Mg\,Cl + 12\ HO$) se dépose en cristaux orthorhombiques dans les eaux-mères des marais salants, ainsi que Liebig l'a reconnu.

La sylvine ou chlorure de potassium cristallise en cube dans les mêmes conditions.

Les résidus de fabrication du savon laissent cristalliser du chlorure de potassium ou sylvine avec cette circonstance que la forme est l'octaèdre et non le cube.

On peut voir dans la galerie de Géologie du Muséum une poutre que nous avons déjà citée et qui est recouverte de gros cubes transparents de sel marin; elle provient de la mine de Dieuze où elle était restée dix ans en contact avec des ruissellements d'eau salée.

Il y a un certain nombre d'années, des appareils employés à l'épuration des eaux calcaires destinées à l'alimentation des chaudières des locomotives sur le chemin de fer du Nord ont fourni des pisolithes et des oolithes calcaires dont on doit la communication à M. Derennes et qui ont été étudiées par M. Stanislas Meunier [1]. Afin d'épurer les eaux calcaires dont il s'agit, on les mélange d'une proportion de lait de chaux convenable pour neutraliser tout l'acide carbonique. Les liquides se mélangent dans de vastes réservoirs où ils arrivent par des tuyaux parallèles entre eux et par conséquent avec un mouvement de remous très accentué. La transformation du bicarbonate de chaux en carbonate neutre se faisant ainsi avec accompagnement de la gyration, le sel insoluble qui se précipite, au lieu de se déposer à l'état de boue amorphe, se concrète en globules dont la grosseur est strictement réglée par la vitesse des courants. Ils sont uniformes pour une même opération, mais peuvent différer beaucoup d'une opération à l'autre, et leur diamètre peut varier de moins de 1 millimètre à 1 cent. 1/2. La surface extérieure, lisse chez les petits globules, est rugueuse chez les gros.

A l'œil nu, on voit déjà, sur les globules moyens et gros, qu'ils sont formés de couches concentriques régulièrement superposées. Mais si on taille suivant un de leur grand cercle une lame suffisamment mince pour être complètement transparente, on reconnaît que le nombre des couches est extrêmement considérable et que ces couches sont remarquablement régulières. Au microscope on s'assure qu'elles ont environ $0^{mm},007$ d'épaisseur.

L'observation dans la lumière polarisée fait voir que la substance calcaire est partout cristallisée, et la question était de savoir si le carbonate de chaux avait pris la forme de l'aragonite ou celle de la calcite. C'est cette dernière solution qui est la vraie. La densité des globules, égale à 2,58, est comparable à celles des variétés ordinaires de calcite. Il est possible que si on recommençait l'expérience à chaud, dans les mêmes conditions, c'est à de l'aragonite qu'on donnât naissance.

La blende s'est produite parfois par voie de réduction aux

[1] *La Nature*, 1[er] semestre de 1881, p. 251 (avec des figures).

dépens de la pyrite. C'est ainsi que Fuchs[1] en signale des cristaux sur les vieux boisages de la mine de Silbersand près de Mayen, dans la Prusse rhénane.

De singulières cristallisations d'argyrose, ou sulfure d'argent en enduit gris d'acier ont été signalées par Muller[2] sur les parois des galeries fraîchement ouvertes dans les mines argentifères. L'auteur pense que des gaz dégagés par les coups de mine interviennent par leur soufre qui réagit sur les suintements plus ou moins chargés de sels métalliques, dont les roches sont imprégnées.

Dans diverses galeries de mines de cuivre, on a rencontré le métal amené à l'état natif par l'action réductrice de certaines substances et tout spécialement par les matières organiques des troncs d'arbres et des planches employées au boisage.

M. de Dechen a trouvé des enduits de cérusite cristallisée sur les parois de la galerie Élisabeth à la mine de plomb de Commern, qui est abandonnée depuis plus d'un siècle[3].

Ayant eu l'occasion d'examiner les dépôts accumulés dans un canal souterrain déversant à la mer les détritus d'une fonderie de cuivre, Field y a constaté l'existence de huit tonnes environ d'un oxychlorure hydraté de cuivre ayant toutes les propriétés de l'atacamite naturelle. Ce composé était recouvert d'une épaisse couche contenant de l'oxyde de cuivre, du chlorure et du sous-sulfate de cuivre[4].

Dans quelques cas, la réduction des oxysels de fer solubles par les matières organiques végétales en décomposition, au lieu de produire le sulfure de fer noir étudié par M. Chevreul[5], a donné naissance à de la pyrite de fer. C'est ce qui a eu lieu, par exemple, d'après Noggerath[6], dans un sol tourbeux chargé de sulfate de soude et de carbonate de fer aux environs des sources minérales de Rœndorf et de Roisfort.

En outre, d'après M. Daubrée[7], de la pyrite a été rencontrée

[1] *Die kuntz. darg. Min.*, p. 47.
[2] *Jahrbuch für Mineralogie*, année 1856, p. 440.
[3] *Jahrbuch für Mineralogie*, 1858, p. 216.
[4] *Journal für praktische Chemie*, t. LXXVI, p. 255, 1859.
[5] *Dictionnaire des sciences naturelles*, t. XXII, p. 293 et 1821.
[6] *Lehrbuch der chemikalischen Geologie*, t. I, p. 557.
[7] *Etudes synthétiques de géologie expérimentale*, p. 91.

en Angleterre dans l'intérieur d'une pièce de bois du yacht royal « Osborne ». Elle forme, dans une fissure de ce bois, un enduit mince, doué d'une belle couleur jaune et d'un vif éclat métallique. « J'en dois l'échantillon, dit l'auteur, à l'obligeance de M. John Percy, professeur à l'Ecole des Mines de Londres et bien connu par ses importants ouvrages relatifs à la métallurgie. M. Weston, chimiste de l'Amirauté à l'arsenal de Portsmouth, a bien voulu me fournir des renseignements sur ce fait qu'il a observé le premier. Le navire « Osborne », construit à l'arsenal de Pembrocke, a été expédié, avant qu'il eût stationné dans l'eau à celui de Portsmouth où on devait l'achever. On reconnut alors nécessaire de lui faire donner plus d'épaisseur, et c'est en préparant dans ce but une pièce de bois située près de la quille qu'on y aperçut une cavité tapissée de pyrite. Avant d'être employée, cette pièce de bois avait, selon l'usage, séjourné quelque temps dans une *fosse* ou *parc* à Pembrocke ou peut-être à Portsmouth ; dans l'une et l'autre localité, les bassins sont situés entre les niveaux de haute et de basse marée et reçoivent un mélange d'eau de mer et d'eau douce. Il est à ajouter que celui de Portsmouth reçoit deux égouts et qu'il y a probablement quelque chose d'analogue à Pembrocke. Il ne paraît donc pas impossible que les égouts apportent dans certaines parties des bassins, au moins accidentellement, à part des substances réductrices et sulfurées, une température un peu supérieure à celle que la mer possède à son état normal. Il est à ajouter que la surface du bois sur laquelle s'est appliquée la pyrite est fortement noircie, de manière à ressembler à une substance ulmique et témoigne ainsi de l'action réductrice opérée par la substance végétale. »

## § II. — MINÉRAUX DES SOLS REMANIÉS

Les sols remaniés sont souvent éminemment propres à la production des minéraux accidentels.

Chevreul a publié à cet égard une étude des réactions qui se développent sous le pavé de Paris [1]. Si le sol est gypseux, le mé-

[1] CHEVREUL, *Dictionnaire des sciences naturelles*, t. XXII, p. 293, 1821.

lange au sulfate de chaux des résidus organiques entraînés par les eaux d'infiltration donne naissance à du sulfure de calcium. C'est précisement la matière active des eaux minérales naturelles dites sulfurées calciques.

La même réaction s'établit par la collaboration de plâtras provenant des démolitions et dans plusieurs cas des vraies sources sulfurées se sont ainsi engendrées. C'est ainsi qu'on en a eu plusieurs exemples à Enghien[1] et jusque dans l'enceinte même de Paris.

En 1820, on trouva près du pont d'Austerlitz des suintements d'eaux qui furent analysés.

Les eaux de Belleville[2] dont on a vanté les propriétés médicinales, ont la même origine.

M. Stanislas Meunier a eu l'occasion de faire des observations analogues à la pointe de l'île Saint-Louis[3], qui peut être prise ici comme type de ce genre de gisements.

La surface du sol est constituée par des terrains de tous genres renfermant à la fois des sulfates et spécialement de plâtras et des infiltrations organiques et conséquemment réductrices. Un échantillon d'eau, soumis à l'analyse, peu après son extraction, a donné 0 gr. 018 d'hydrogène sulfuré par litre, près de 0 gr. 2 de sulfate de chaux et 0,1 de chlorure de sodium. Dès qu'on chauffe l'eau, elle se trouble par la précipitation du carbonate de chaux; la quantité de bicarbonate qui représente 0 gr. 08 par litre explique les incrustations calcaires auxquelles la source a donné naissance.

Comme on voit, on ne peut douter que l'eau de l'île Saint-Louis ne doive sa sulfuration à la réduction du sulfate de chaux par les matières végétales renfermées dans le terrain. Quant au sulfate de chaux, il paraît provenir des restes de très anciennes constructions qu'on retrouve à diverses profondeurs et parmi lesquels figurent des plâtras assez singuliers par le mélange de fragments de gypse cru au plâtre proprement dit.

[1] Foucroy et Laporte, *Annales de chimie*, t. IV, p. 172.

[2] Découvertes en 1876.

[3] Stanislas Meunier, *Le Naturaliste*, 2e série, n° 30, p. 127, 1888.

Chevreul a insisté sur la production du sulfure de fer dans les boues de Paris par la réaction du fer métallique provenant des fers des chevaux ou des roues de voitures sur le sulfure de calcium dont nous venons de parler. Ses analyses ont montré que ce composé est la cause primordiale de la coloration des boues qu'on retrouve sous les pavés.

En étudiant, plus récemment, les boues noires de Paris, H. Sainte-Claire Deville[1] y a signalé une forte proportion de soufre natif soluble dans l'éther qui le dépose en cristaux.

On peut bien croire qu'une portion de ce soufre a été amenée par le gaz d'éclairage avec le goudron et les corps explosifs qui imprègnent la boue. Cependant une autre portion de ce soufre reconnaît une origine toute différente.

Il résulte en effet de la réduction complète du sulfate de chaux par les matières organiques ; c'est ce dont on a la preuve par des productions analogues et parfois très abondantes en dehors de l'action des conduites du gaz et, par exemple, avant l'invention de ce mode d'éclairage.

C'est ainsi que dès 1778, lors de la démolition de la porte Saint-Antoine, à Paris, Haüy constatait que d'anciens platras étaient tout imprégnés de soufre cristallisé, en cristaux mesurables au goniomètre et reproduisant les formes des variétés de soufre naturel.

L'origine de ce minéral n'échappa pas à la sagacité de l'illustre minéralogiste.

Le fait s'est reproduit très souvent.

D'après une note de M. Daubrée[2], M. Bionne, conducteur des ponts et chaussées, l'a retrouvé en 1880 dans le sous-sol de la place de la République : il s'était développé sur une surface de 50 mètres sur 15 à 20 mètres avec une épaisseur de près de 3 mètres.

Les échantillons dont une série est conservée au Muséum sont parfois assez riches pour être industriellement exploitables, si toutefois la matière était beaucoup plus abondante.

On a pu facilement rattacher cette synthèse à l'enfouissement

[1] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XCI, p. 509, 1880.

[2] DAUBRÉE, *Comptes rendus*, 1880.

des graviers et des débris organiques employés en 1670 pour combler l'ancien fossé dont le boulevard Saint-Martin occupe aujourd'hui l'emplacement. Mais, à part le caractère artificiel de l'accumulation, on remarque une conformité de condition chimique avec des gisements naturels de soufre stratiforme, par exemple au Tapets, dans le département de Vaucluse.

M. Bionne a signalé encore une production identique sous le pavé de la rue Meslay.

Le nitre ou salpêtre est encore un minéral accidentel de voie humide: les vieux plâtras réagissant par porosité sur certains éléments atmosphériques amènent par des procédés qui ne sont pas encore absolument connus, mais dans lesquels paraissent intervenir des actions biologiques analogues aux fermentations; il se produit des cristallisations plus ou moins abondantes de nitrates solubles. En France, on a longtemps extrait tout le salpêtre du lessivage de semblables matériaux. Ce n'est qu'à une époque relativement récente qu'on a découvert des gisements de nitratine d'une exploitation plus profitable.

Le remaniement des terrains contenant de la pyrite de fer peut déterminer par oxydation la production des sulfates solubles donnant aux eaux d'infiltration les caractères des eaux naturelles ferrugineuses. C'est, entre beaucoup d'autres exemples, ce qui a eu lieu à Passy sur l'emplacement des anciennes exploitations d'argiles plastiques [1].

Nous aurons à revenir sur cette intéressante question dans la partie expérimentale du présent ouvrage. Cependant il faut noter ici comme minéraux accidentels, outre le sulfate de fer soluble plus ou moins analogue à la mélantérie ou couperose verte, l'apatélite ou sous-sulfate de peroxyde de fer et le gypse parfois très bien cristallisé.

De la limonite se produit toutes les fois que de la pyrite est soumise à l'action oxydante de l'air et de l'eau en présence de matériaux calcaires. Cet hydrate, qui résulte d'une décomposition du sulfate de fer d'abord dissous en s'insinuant dans le sol, devient

[1] *Traité des eaux minérales nouvellement découvertes au village de Passy, près Paris*, etc., par M. Moullin de Marguery, médecin de la faculté de Paris, 1723, Paris.

un solide ciment de graviers, de sables ou de pierrailles ainsi transformés en grès ou en conglomérats ferrugineux.

On observe ce fait très souvent dans la cour des usines à gaz où il résulte du lavage par la pluie des houilles pyriteuses. On conserve au Muséum des grès très durs qui viennent de l'usine de Vaugirard. Il s'en fait aussi au Muséum au pied d'un gros échantillon de pyrite originaire de Portugal[1].

L'eau de mer active parfois la réaction et il existe auprès de Calais, vers Sangatte, un conglomérat polygénique dont les éléments sont des graviers, des débris de houille, des fragments de bois plus ou moins brunis dont le ciment est justement la limonite accidentelle qui nous occupe.

Exposé dans des conditions convenables à l'action oxydante des eaux aérées, le cuivre et le bronze métallique se sont plus d'une fois recouverts accidentellement de cristaux de cuprite. C'est l'observation faite au siècle dernier par Demeste[2] à l'occasion d'un pied de cheval en bronze découvert dans le sol de Lyon, et peu de temps après par Sage sur une statue retirée du lit de la Saône où il crut reconnaître la cuprite qu'on venait de découvrir en Cornouailles[3].

Un vase exhumé à Wichelshof, près Boten, en 1848, a fourni à Noggerath des faits analogues[4].

L'altération de monnaies enfouies dans le sol humide a souvent développé la cristallisation de minéraux variés.

Ainsi, des monnaies romaines ont fourni des cristaux de cuprite et de céruse à M. Fletcher qui les a décrits[5]. La cuprite forme des cubo-octaèdres transparents et des cubes de près de un millimètre de côté. La céruse constitue des aiguilles jaunes. Avec ces minéraux étaient des mammelons verts et bleus de malachite et d'azurite.

M. Lacroix a trouvé des cubes de cuprite sur des monnaies romaines trouvées en Algérie et datant du règne de Sévère[6].

[1] Stanislas Meunier, *Les causes actuelles en géologie*, p. 298, 1879.

[2] *Cité par* Buffon, qui pense qu'il s'agit d'un composé arsénical. *Hist. natur. des minéraux*, t. III, p. 56.

[3] *Observations physiques*, de Rozier, t. XIV, p. 155, 1779.

[4] *Das Gebirge in Rheinland Westphalen*, t. III, p. 231, 1824.

[5] *British association*, meeting of octob. 20th 1885.

[6] *Bull. Soc. Minér.*, t. IV, p. 175, 1883.

La vivianite ou phosphate de fer bleu se constitue en beaucoup de localités où des sels de fer sont au voisinage de phosphate de chaux en présence de matières organiques.

Tout d'abord de Haidinger[1] a signalé ce sel dans les ossements d'un mineur enseveli depuis longtemps par un éboulement dans la mine de Tarnowitz. Une observation analogue est due à Nickles[2], d'après qui les ossements provenant du cimetière d'Eumont en Lorraine étaient colorés en bleu.

## § III. — MINÉRAUX D'ORIGINE BIOLOGIQUE

Il paraît que des organismes végétaux inférieurs peuvent attaquer des produits artificiels et déterminer la cristallisation de quelques espèces minérales ; d'après M. Raphaël Dubois, des moisissures engendrent de la malachite[3].

Si on verse sur une pièce de monnaie de bronze une solution de sulfate de cuivre renfermant des flocons de ce tissu qu'on nomme *mycelium* et qui résulte de la végétation des spores — car, contre toute vraisemblance, des moisissures trouvent à vivre dans un pareil milieu — d'abord la solution change de couleur dans les points où sont rassemblés ces mycéliums ; ensuite, lorsqu'elle s'est évaporée, le bronze se montre parsemé dans les mêmes points de taches d'un vert malachite caractéristique, semblable à la patine du plus beau bronze antique.

Pour s'assurer que la transformation du sulfate de cuivre en malachite est bien due à l'activité vitale de la moisissure, il n'y a qu'à purger par la chaleur la pièce de monnaie et la solution de sulfate de ce qu'ils peuvent contenir de cette sorte d'organismes : alors, en effet, le sulfate de cuivre se dépose sans altération. Le phénomène signalé par M. Raphaël Dubois est donc au nombre de ceux qui, attribués autrefois aux simples actions chimiques, sont rentrés à titre d'œuvres d'organismes vivants dans le domaine

[1] *Journal für praktische Chemie*, t. XLIV, p. 81.
[2] *Comptes rendus*, t. XLI, p. 1169, 1855.
[3] *Comptes rendus*, séance du 3 nov. 1890.

tant accru et toujours en voie d'accroissement de la physiologie.

Des clous qui avaient séjourné dans l'estomac d'une autruche étaient recouverts de vivianite, selon l'assertion de Schlossberger[1].

Les grilles de fer sur lesquelles s'écoulent les liquides dans les urinoirs montrent de la vivianite parmi les résultats de leur oxydation.

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXII, p. 382, 1848.

# LIVRE III

## LES SYNTHÈSES RATIONNELLES

---

### AVANT-PROPOS

Les expériences spontanées, de même que l'observation des faits contemporains, ont conduit dans bien des cas à imaginer des méthodes de synthèses.

C'est ainsi que la cristallisation accidentelle des laitiers d'usines a logiquement suggéré à Berthier l'idée de soumettre à la fusion des mélanges exactement pesés de substances capables de donner tels ou tels cristaux en particulier.

De même, la cristallisation de l'oligiste au Vésuve a conduit Gay-Lussac à imaginer de faire réagir au rouge des vapeurs convenablement choisies.

Aussi, dans l'exposé aujourd'hui si compliqué, mais que nous ferons aussi concis et aussi simple que possible, des synthèses réalisées, le point important à faire ressortir est-il bien évidemment la caractéristique de chaque méthode ainsi que ses rapports et ses différences avec les conditions naturelles : c'est en outre l'ensemble des considérations qu'elle suggère sur l'origine normale et le mode de production des minéraux et des roches.

A côté de ce point de vue large et philosophique, fécond par conséquent, il y a également un intérêt incontestable à embrasser d'un coup d'œil les différents procédés d'où a pu sortir la reproduction d'un même minéral. Mais il n'y aura pas lieu de traiter ce sujet à part : ce sera l'affaire de la table alphabétique qui y suffira pleinement

et prendra par cela même une valeur propre digne d'être mentionnée.

Il y a bien longtemps que l'on s'est préoccupé pour la première fois d'imiter les minéraux naturels, et à ce titre toute l'alchimie peut être considérée comme une tentative rentrant dans notre domaine.

Il va sans dire que c'est en ce qui concerne les pierres précieuses que les essais ont été les plus nombreux et il est quelquefois difficile dans les vieux livres de distinguer ce qui a trait à des reproductions de ce qui concerne de simples imitations extérieures. Les anciens étaient experts dans l'art de faire des verres colorés imitant les gemmes[1]. Pendant des siècles, la reproduction comme nous la concevons était considérée comme impossible : « *Tentarunt id a multis annis Chymici*[2] *: sed nihil præstiterunt, nisi quis mendacium pro veritate habere velit* ». On n'avait que des imitations, des pierres *fausses* dont il importait de dévoiler la fausseté. Le vieil auteur qu'on vient de nommer a tout un chapitre sous ce titre : « *De discernendis veris gemmis a factitiis* », et il indique bientôt après toute une série de recettes pour fabriquer de semblables pierres : *Quomodo gemmæ factitiæ fiunt.*

Il relate par exemple comment des imposteurs arrivent à teindre en rouge des pierres blanches, comme le saphir blanc, le quartz, la topaze ou faux diamant, de façon à imiter le rubis : « *ut a vero rubius nihil differat* ». Des recettes analogues concernent les autres gemmes. Quelques passages méritent pourtant d'être signalés : sur la turquoise (p. 137), sur le succin (p. 168) et quelques autres.

Le sixième livre de la Magie naturelle de J.-B. Porta [3] est intitulé *Gemmas adulterare nititur*. On y trouve une foule de recettes pour *Smaragdum simulare. Cyaneam gemmam colorare, Topazii colorem simulare, Hyacinthum simulare, Vitrum variis coloribus tingere*, etc.

Cependant, de grands esprits furent frappés de bonne heure des services que l'expérience peut rendre à l'histoire des minéraux et des roches, et à cet égard il faut, sous peine de lacune, rappeler ce

[1] V. Hoefer, *Histoire de la Chimie*, t. I, p. 158.

[2] *Anselmi Boetii de Boodt gemmarum et lapidum historia*, p. 17, 1609.

[3] *Jo. Baptistæ Portæ napolitani Magiæ naturalis libri viginti*, etc., p. 257, Rouen, 165.

passage de Leibnitz[1] : « Personne n'ignore que le cinabre peut être préparé artificiellement avec du soufre et du mercure.... et ce que nous faisons dans nos officines nous indique assez que la nature l'a effectué à sa manière dans les entrailles de la terre. Il est certain que la sublimation de l'un et de l'autre générateurs nous donne un produit très satisfaisant. Dans les forges de Langesheim, voisines de Goslar, on fait fondre un genre de minerai de plomb et de cuivre et là même, il se produit, par une insigne imitation de la nature, du zinc et une autre substance minérale que l'on nomme pierre calaminaire. Le zinc entraîné par la fumée s'attache aux murs et est bientôt enlevé; mais une évaporation plus lente laisse sur les parois des fourneaux une incrustation dont les fragments detachés sont considérés comme de la pierre calaminaire, laquelle, en donnant au cuivre une couleur d'or produit ce que nous appelons le *chrysocale*.

« ... Georges Agricola a signalé une matière incombustible semblable à l'amiante qui se présente à la surface de la pyrite de Goslar soumise au feu par trois fois.

« D'où l'on est porté à croire que, dans nos faibles essais, nous ébauchons ce que la nature a exécuté en grand, elle qui a pour alambics les montagnes et pour fourneaux les volcans.

« L'orpiment, que l'on retire en abondance des possessions turques, peut être obtenu artificiellement, et la sandaraque rouge[2], que l'on extrait d'un genre particulier de minerai, peut être imitée au moyen du soufre et de l'arsenic.... »

Et l'on pourrait multiplier beaucoup les citations de ce genre dont l'esprit général se résume de lui-même dans ce beau passage si souvent cité : « La nature n'est pas autre qu'un art plus en grand et on ne distingue pas toujours nettement ce qui est factice de ce qui est naturel. »

Il faut mettre à part les observations qui, d'après Leibnitz, permettent d'assister à l'heure présente à la génération de certains minéraux et dont le mécanisme lui apparaît si nettement : « Je ne nie pas qu'il n'y ait des puits et des galeries où le minerai ne se

[1] *Protogée*, traduction de Bertrand de Saint-Germain, p. 31.
[2] C'est le réalgar.

reproduise à la longue de manière à obstruer les issues, puisque nous savons que cela est arrivé après un laps de temps considérable à Rammelsberg près Goslar; mais en cet endroit, les eaux, charriant des parcelles de métal mêlées à d'autres matières, déposent leur sédiment et n'engendrent ni le cuivre ni le plomb, mais l'apportent. »

C'est dans le même ordre d'idées que Raimond Lulle prescrit de ramasser les eaux qui tombent du toit des mines, dans des moules de cire, et, quand ils en sont pleins, de les porter dans quelque eau pétrifiante : de la sorte, dit-il, on verra des minéraux se produire de toutes pièces.

François Bacon, en développant le rôle de l'expérience dans l'acquisition des connaissances humaines, a fourni beaucoup d'arguments que la minéralogie synthétique peut directement appliquer.

Nous aurons à citer les essais expérimentaux de Buffon, lorsque nous préciserons ce qui concerne l'action de la chaleur sur les substances minérales.

Dans sa *Pyritologie* publiée en 1725 [1] et surtout dans la partie intitulée *De l'origine des pierres*, Henckel laisse voir un très ardent désir de réaliser la synthèse des minéraux. Il fait d'abord un historique de la question qui mérite, comme curiosité, d'être mentionné ici.

« Du Clos, Kentman, Blegny et Boyle, entre autres, nous ont, dit-il, donné chacun un procédé particulier pour faire des pierres, mais il n'y a que celui de Du Clos qui s'accorde en quelque manière avec la nature, ou, pour mieux dire, c'est celui qui s'en éloigne le moins. Le premier assure qu'ayant pris du sable d'Etampes et l'ayant arrosé avec de l'esprit-de-vin chargé de sel de tartre et de sel volatil de vinaigre, il s'en était formé une pierre [2]. Le second conseille de faire bouillir du bois avec du houblon dans une bassine de cuivre, de l'ensevelir dans une cave sous du sable et de l'y tenir pendant trois ans [3]. Le troisième veut

[1] P. 158 de la traduction française publiée à Paris en 1760.
[2] ZANICHELLI, *Lithographia duorum montuum veronensium*, p. 8.
[3] KENTMANNI, *Nomenclatura rerum fossilium*, p. 39.

qu'on fasse infuser pendant quatre jours seulement du bois ou un os dans du vinaigre blanc imprégné de vitriol, d'alun, de sel gemme, de caillou et de chaux éteinte; confusion assez singulière[1]. Le quatrième ordonne de tenir, pendant une demi-heure et même moins, une certaine quantité de noix muscade mêlée avec de l'albâtre nouvellement calciné et renfermée dans un morceau de linge, de la tenir, dis-je, dans un vaisseau plein d'eau, ce qu'il assure avoir fait et vu faire plusieurs fois[2]. »

« Mais, ajoute judicieusement Henckel, sans révoquer en doute la bonne foi de ces hommes illustres, je crois pouvoir soupçonner au moins qu'ils ont été trompés ou qu'ils se sont trompés eux-mêmes; le second a pris sans doute pour une pierre une concrétion saline, métallique et terreuse qui s'est formée dans son mélange ridicule; le troisième a regardé comme une véritable pétrification un morceau de bois auquel il avait pu s'attacher un peu de sable; et enfin le quatrième a confondu aussi avec une pierre sa noix muscade incrustée d'un peu d'albâtre. Il est inutile de dire que le fameux Bromel a répété la première de ces expériences deux fois; la seconde trois fois, et la troisième très souvent, mais toujours sans succès[3]. Cet homme célèbre pouvait facilement prévoir que cela ne lui réussirait pas, mais il n'a rien voulu laisser sans l'éprouver. »

Spallanzani, qui est vraiment un initiateur de la géologie expérimentale, mérite d'être cité à part à cause de son fréquent souci de demander à l'expérience un contrôle des vues que l'observation seule lui avait tout d'abord suggérées. C'est ainsi que, comme il l'expose dans ses *Voyages dans les Deux-Siciles*[4], il soumit les roches volcaniques à une série nombreuse d'essais parfaitement coordonnés et dont les résultats, remarquables à plus d'un titre, comprennent des vitrifications de masses lithoïdes qu'on peut regarder comme une synthèse de certaines roches naturelles.

Dans cet historique rapide de la synthèse minéralogique où nous ne pouvons signaler que les personnalités les plus hautes, le

[1] Blegny, *Zodiacus Med. Gall. ann.*, 2 septemb., obs. 2.
[2] Boyle, *Philosophia naturalis*, paragraphe 4.
[3] *Acta Litter. Sueciæ*, année 1727, p. 336.
[4] Voir surtout le t. III, chap. xxi, p. 220 et suiv., an VIII.

nom de James Hall signale une étape décisive. Ses travaux, qui datent des premières années de ce siècle et dont l'inspiration première vient de Hutton, nous arrêteront plus loin avec quelques détails. On verra qu'il faut y rattacher des synthèses dues à des mécanismes divers et spécialement à la fusion purement ignée et à la reconstitution du carbonate de chaux dissocié par la chaleur.

Préparé sans doute par les résultats précédents et aussi par la description donnée par Haussmann, par Mitscherlich et par d'autres, des cristallisations accidentelles si fréquentes, comme on l'a vu dans les scories d'usines, Berthier inaugura, en 1823, une méthode des plus fécondes grâce à laquelle les mélanges d'éléments chimiques en proportions convenables déterminent par simple fusion la cristallisation de minéraux définis.

D'innombrables résultats se rattachent à cette manière d'opérer, qui reçut de plusieurs expérimentateurs des modifications importantes. L'addition de fondants, vrais minéralisateurs, conduisit H. Sainte-Claire Deville, Caron, Debray et leurs élèves à des séries entières de synthèses; les doubles décompositions ignées en fournirent aussi à Manross et à ses continuateurs.

A cette même catégorie de méthodes se appartient l'ensemble des expériences d'Ebelmen sur les évaporations ignées des dissolutions dans l'acide borique fondu qui, depuis lui, ont continué à fournir des résultats importants.

Le véhicule liquéfié peut être remplacé par les courants gazeux et les synthèses obtenues par Gay-Lussac, par Durocher et par bien d'autres, se signalent par les applications directes dont elles sont susceptibles à l'histoire de maints gisements minéraux.

Un intermédiaire entre ces catégories peut être trouvé dans les dispositifs où des corps solides sont soumis à la réaction de vapeur ou de gaz : Henri Sainte-Claire Deville et ses collaborateurs en ont tiré un parti des plus fructueux.

Ici doit être mentionnée, comme une innovation capitale, la disposition qui a permis à Sénarmont d'inaugurer une voie des plus fécondes en faisant intervenir à la fois l'action des hautes températures et l'activité chimique de l'eau. Son procédé, qui peut trouver une racine dans l'expérience par laquelle James Hall a fait cristalliser la craie, est cependant essentiellement original et le nombre

des synthèses qu'il a procurées est incalculable : les plus récentes et les plus frappantes peut-être sont dues à M. Friedel.

La méthode de Sénarmont, ou de l'eau suréchauffée, conduit tout naturellement des procédés de voie sèche à ceux de voie humide et il est assez imprévu que ces derniers, bien que de beaucoup les plus simples, les plus faciles à mettre en œuvre et les plus directement applicables à des phénomènes vulgaires, n'aient fixé l'attention que d'une manière secondaire et relativement très tard.

Les méthodes sont d'ailleurs nombreuses ici et on est frappé du rôle qu'y joue ordinairement le temps : là où deux réactifs brusquement mélangés donnent un produit amorphe, on obtient des cristallisations si les corps n'arrivent en contact que très successivement. Becquerel, M. Frémy, Thomas Graham ont varié les dispositifs d'un grand nombre de manières.

Des solides placés dans des liquides qui les attaquent lentement procurent des conditions analogues.

Enfin l'intervention de courants électriques plus ou moins intenses amène des cristallisations variées.

Peu à peu le nombre des dispositifs imaginés par les expérimentateurs est devenu énorme et on a quelque peine à établir parmi eux une classification rationnelle.

Trois têtes de ligne se signalent ici, comme dans nos études antérieures :

1° La voie sèche;

2° La voie mixte;

3° La voie humide.

Mais la limite de l'une à l'autre est loin d'être toujours très nette, et dans bien des cas c'est d'une manière un peu arbitraire qu'on placera une expérience dans l'une des parties plutôt que dans l'autre.

Il résulte de là que les subdivisions de chacun de ces grands groupes seront bien moins précises encore.

Nous remettons à la fin du volume un essai de classification général.

Dès aujourd'hui, plusieurs auteurs se sont préoccupés d'exposer les résultats de la synthèse minéralogique.

Dufrenoy[1], Delafosse[2] et à leur suite divers auteurs de traités de minéralogie ont consacré un chapitre à la question. Haussmann a donné en Allemagne[3] un ouvrage bien plus développé auquel nous aurons plus d'une fois à renvoyer le lecteur ; et c'est à peu près à la même époque que le géologue suisse Alph. Fabre a publié une intéressante notice sur les minéraux artificiels[4].

M. le Dr Gurlt a imprimé à Freiberg, en 1857, un *Ubersicht der pyrogenneten kunstlichen Mineralien* qui traite de l'un des côtés les plus importants de notre programme, et la question a été reprise dans son ensemble, en 1872, par Fuchs, dont le livre[5] a été couronné par l'Académie des sciences de Hollande.

Il importe de signaler la notice concise et complète donnée en 1880 par M. Friedel[6].

Deux ans après, MM. Fouqué et Michel Lévy exposaient, en un savant volume, l'état de nos conquêtes synthétiques[7].

En 1884, l'Encyclopédie chimique de M. Frémy s'enrichissait enfin d'un volume de M. Bourgeois, intitulé *Reproduction artificielle des minéraux*.

Dans la plupart de ces utiles publications, surtout dans celles qui sont quelque peu détaillées, les résultats obtenus sont énumérées d'après la classification minéralogique des composés successivement reproduits.

[1] *Traité de Minéralogie*, 1845.

[2] *Nouveau cours de Minéralogie*, 1858.

[3] *Beitræge zur mettallurgischen Krystallkunde*, 1850 et 1859.

[4] *Bull. Soc. Géol.*, t. XIII, p. 307, 1855-1856 ; et *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XXXI, p. 136, 1856.

[5] *Die Künstliche dargestellen Mineralien*, Haarlem, 1872.

[6] *Revue scientifique*, sept. 1880, p. 242-248.

[7] *Synthèse des minéraux et des roches*, Paris, 1882.

# PREMIÈRE PARTIE

## DES MÉTHODES DE LA VOIE SÈCHE

---

## OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Il est de la première importance pour nous de définir avant tout ce que nous entendons par voie sèche. Bien qu'il puisse y avoir des intermédiaires entre elle et les autres procédés dont nous aurons à faire usage, cependant elle présente des caractères faciles à définir.

Toutes les fois que des matériaux sont exposés à une température très notablement supérieure à la température ordinaire et que cependant la pression reste sensiblement normale, nous disons que les conditions sont celles de la voie sèche [1] : les fusions ignées dans des creusets sont naturellement dans ce cas, mais avec elles, et ceci a de quoi surprendre à première vue, des manipulations auxquelles l'eau collabore.

Supposons par exemple qu'un corps soit soumis en même temps à la température de la chaleur rouge et à un courant de vapeur d'eau : c'est encore la voie sèche qui intervient. Au rouge l'eau à 760 millimètres de pression est évidemment parfaitement sèche. Au contraire, si la réaction se passe en vase clos, l'eau peut ne pas cesser d'être liquide et le terme de voie sèche ne saurait s'appliquer.

Dans un même appareil naturel, ces deux conditions sont probablement remplies suivant les points. Dans les profondeurs d'une

[1] La limite inférieure restant indéterminée, on peut, dans quelques cas exceptionnels, rattacher à la voie sèche des réactions à température ordinaire où l'eau n'intervient pas.

fissure volcanique, on est en présence de la voie mixte et vers la surface en présence de la voie sèche ; il y a nécessairement des transitions entre les deux.

Dans certains cas, il paraît peu philosophique à première vue de faire intervenir avec un rôle prépondérant la considération de la température : il peut sembler que l'évaporation à l'air libre d'une solution aqueuse soit, en somme, un phénomène comparable, par son essence, avec l'évaporation au rouge d'une solution dans l'acide borique fondu. Sans contester les liens évidents de ces deux modes de séparation d'éléments solides de leur véhicule, il ne faut cependant pas oublier que, dans l'histoire de la terre, la présence ou l'absence de l'eau et celle-ci sous pression ou sans pression paraît dessiner de grandes catégories parmi les productions minérales : à notre point de vue, il vaut mieux, pensons-nous, céder aux instincts du naturaliste que s'astreindre à une classification exclusivement chimique.

Le rôle de la voie sèche dans la nature a été apprécié de façon fort diverse. D'abord, c'est à elle qu'on a eu tout naturellement recours dans les essais de reproduction de minéraux et de roches. James Hall, Buffon ont fait dans cette voie des recherches que nous citerons. La découverte des laitiers cristallisés y fit persévérer et les travaux de Berthier ont produit des résultats importants, peu imprévus aussi si l'on en juge par l'opinion qu'on eut d'abord des minéraux des laves, ainsi qu'en témoigne le nom de *pyroxène* (ou étranger au feu) imposé par Haüy au plus important d'entre eux.

Il est un certain nombre de roches que la fusion ne désorganise pas et qu'on peut reproduire par voie purement ignée.

En tête se placent les laves et MM. Fouqué et Michel Lévy [1] ont publié à leur égard des résultats remarquablement nets.

Les mêmes conclusions s'étendent à quelques météorites d'un type exceptionnel que Gustave Rose a désigné sous le nom d'*eukrite :* il faut ajouter que ces roches cosmiques, constituées par le mélange de l'augite et de l'anorthite, sont rigoureusement identiques à certaines laves terrestres, telles que celles de divers volcans islandais.

[1] *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 60 et suiv., 1882.

Toutefois, dans un grand nombre de cas, la fusion ignée a pour effet de désorganiser et souvent de vitrifier les roches cristallines.

Le feldspath orthose soumis à la fusion donne un verre parfaitement amorphe.

Le granit, comme l'a montré Buffon, se fond en un verre dans la substance duquel on ne peut plus reconnaître aucun des éléments minéraux de la roche.

La plupart des météorites sont désorganisées par la fusion pure et simple. Elles ne se vitrifient pas, mais acquièrent, au contraire, un état beaucoup plus cristallin que les météorites naturelles. Une autre différence très importante et qui suffit, alors même que d'autres caractères n'existeraient pas, pour prouver que les météorites des types communs ne se sont pas produites par fusion concerne la structure des grenailles métalliques disséminées dans la gangue lithoïde. On y voit, sur les surfaces polies attaquées aux acides, une association régulière d'alliages nettement différents les uns des autres.

A titre de curiosité, il peut être bon de citer ici cette protestation d'un vieil auteur contre l'abus de la fusion sèche:

« Combien n'est-il pas ridicule de prétendre former de grosses pierres précieuses en fondant ensemble de petits diamants ou de petits grenats, puisque les premiers se divisent en lames quand on les expose à l'action du feu et que les grenats se fondent en une masse noire. Nous ferons remarquer à ce sujet combien il importe d'avoir une connaissance exacte des corps naturels pour ne pas entreprendre des travaux inutiles. [1] »

On s'est demandé si les trois grands groupes de méthodes (sèche, mixte, humide), qui sont également fécondes quant à la production des espèces minérales, sont aussi profitables pour les théories géologiques.

Plusieurs savants ont émis l'opinion que les roches de fusion simple ne sont dans la nature que des exceptions négligeables. C'est ainsi que M. Sorby, dans un travail riche en observations délicates[2], insiste sur le rôle des fluides élastiques et spécialement

[1] HENCKEL, *De l'origine des pierres*, chap. II, paragraphes 160 et 161, traduction française, 1760.

[2] *Geological Magazine*, année 1880.p. 468.

de l'eau dans la cristallisation des roches éruptives naturelles.

Jusqu'à présent du moins, tout le monde paraît être d'accord pour voir dans les masses granitiques des produits de voie mixte. Les expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy [1] conduisent à la conclusion que les roches éruptives sont des produits exclusifs de la voie sèche. Nous aurons plus loin à décrire quelques-uns des produits obtenus et à insister sur le très vif intérêt qu'ils présentent.

On ne peut cependant omettre ici un détail qui paraît très secondaire et qui pourtant ne saurait être négligé. Pour MM. Fouqué et Michel Lévy le mode opératoire qu'ils ont adopté convient non seulement aux roches éruptives terrestres, mais aussi aux roches météoritiques des types les plus fréquents. Celles-ci, comme on vient de le rappeler, contiennent, outre les éléments lithoïdes, des granules de fer natif plus ou moins allié de nickel. Or, les auteurs ont obtenu une association analogue par voie de fusion avec recuit de mélanges convenables, compliquée d'une réduction de la roche produite par son chauffage dans une atmosphère hydrogénée. Mais, quoi qu'en disent ces expérimentateurs (*loc. cit.*, p. 70), le résultat de leur expérience n'est pas « identifié » à ce prix avec les météorites naturelles. Les grenailles métalliques ont une *structure* dont on ne peut faire abstraction et qui est extrêmement instructive. On y voit, même quand les grains métalliques sont extrêmement petits, des zones concentriques très minces constituées chacune par un alliage particulier de fer et de nickel. Jamais par voie de fusion on n'a vu se produire une telle structure, sans compter que la forme filamenteuse et ramifiée des granules est contraire aussi au procédé purement igné.

A propos de météorites il faut noter encore que la méthode par fusion est jusqu'ici inhabile à procurer une imitation de masses exclusivement métalliques. Les culots obtenus en fondant les fers météoriques n'ont aucunement la structure des échantillons naturels et on n'a jamais reproduit cette structure par voie de fusion des éléments chimiques mélangés.

[1] *Synthèse des minéraux et des roches*, in-8°, 1882.

Ce qu'on dit des météorites peut se répéter pour diverses roches terrestres : le fer oxydulé et le fer chromé des serpentines sont dans le même cas et peuvent souvent être reconnus pour des produits d'oxydation ultérieure de granules constitués d'abord à l'état métallique[1]. Le fait est encore plus éloquent pour le platine ferrifère des roches silicatées magnésiennes de l'Oural[2]. Nous verrons qu'une autre méthode que la fusion permet d'expliquer ces cas difficiles et si fréquents.

[1] Stanislas Meunier, *Comptes rendus*, t. CX, p. 424, 1890.
[2] Stanislas Meunier, *Comptes rendus*, t. CX, p. 254, 1890.

# CHAPITRE PREMIER

## MÉTHODE DE SIMPLE CRISTALLISATION DE VOIE SÈCHE

### § I. — MODIFICATION MOLÉCULAIRE SANS FUSION

Dans un certain nombre de circonstances, l'application de la chaleur détermine dans les masses minérales des modifications moléculaires qui se traduisent par l'apparition de minéraux nouveaux.

*Dévitrification.* — On a vu antérieurement des cas de ce genre dans des dévitrifications accidentellement constatées. Le sujet a été l'objet de diverses études rationnelles.

La dévitrification, déjà observée par Réaumur, a fixé l'attention de James Hall qui, en 1790, constata que du verre à bouteille amené très lentement de l'état de fusion à l'état solide, prend une structure pierreuse et qu'il repasse à l'état vitreux quand on le fond de nouveau pour le refroidir rapidement. Il en tire, pour les roches, la conséquence qu'une même matière, étant donné son état cristallin ou amorphe, peut résulter surtout des conditions de son refroidissement [1].

Leibnitz dans sa *Protogée* a été frappé de la cristallisation maintes fois constatée de substances antérieurement vitreuses : « Le verre, dit-il, n'est que la base des pierres. »

On sait que les roches vitreuses sont ordinairement associées à des roches cristallines de même composition chimique : les obsidiennes aux trachytes, les gallinaces aux basaltes, etc. Aussi a-t-on émis l'hypothèse que les secondes dérivent des premières

[1] *Transactions of the royal Society of Edimburgh*, t. V, p. 45, 1805.

par dévitrification [1]. Il importe en effet de remarquer que la supposition inverse, d'après laquelle les roches cristallines refondues accidentellement auraient donné les verres n'est pas soutenable. Ce qui s'y oppose, c'est avant tout la présence dans les masses amorphes de principes volatils qui n'existent pas dans les masses cristallines. Il résulte des analyses de M. Damour et de Boussingault que l'obsidienne, par exemple, renferme une quantité très notable d'eau incorporée et d'acide chlorhydrique. Ces gaz se dégagent par l'application de la chaleur et déterminent la production de très nombreuses cavités sphéroïdales; la matière se boursoufle beaucoup et sort du creuset.

Il était donc fort important de voir si les procédés ordinaires de dévitrification donneraient naissance aux roches cristallines.

M. Stanislas Meunier a d'abord opéré à la température d'un feu de coke sur de petits fragments d'obsidienne, de gallinace et de rétinite; mais, désireux de pouvoir agir plus en grand, il a institué ensuite des expériences à la faïencerie de Choisy-le-Roi, grâce à la bienveillance du directeur de cet établissement, M. Hippolyte Boulenger. M. Fremy a aussi fait exécuter pour l'auteur une série d'essais dans les fours de la manufacture de Saint-Gobain. Voici un rapide résumé de quelques-uns des résultats obtenus; on reviendra plus tard sur diverses particularités qu'ils ont offertes.

Des essais ont été tentés d'abord sur de l'obsidienne et de la gallinace, abandonnées huit jours à une température inférieure à celle de leur fusion. Ces roches étaient placées, en fragments anguleux, dans des pots en biscuit convenablement disposés dans des conduits qui réunissent les fours aux cheminées. C'est surtout l'obsidienne noire, très vitreuse, de l'Ascension qui fut employée à ces expériences. A 10 centimètres derrière le registre et à 7 mètres de la rotonde, la roche ne subit aucune modification, son grain resta le même; la surface des morceaux s'irisa des couleurs les plus brillantes et les plus solides, si belles qu'on peut se demander s'il n'y aurait pas là le point de départ de quelque application industrielle. Placée dans le *trou d'homme*, où la tem-

[1] Stanislas Meunier, *Comptes rendus* des 18 septembre et 4 décembre 1876; 11 mars et 2 décembre 1878.

pérature était un peu plus forte, la roche conserva ses arêtes à peu près vives; pourtant il se développa dans son intérieur un certain nombre de bulles de gaz, et elle prit à l'extérieur une couleur cuivreuse ou mordorée remarquable. Comme gallinace soumise aux mêmes manipulations, on citera celle de Bassano, Vicentin. Placée pendant huit jours à 2 mètres de la rotonde des lanternes, cette roche, de noire qu'elle était, devint ocreuse par oxydation et il s'y révéla des grains blancs feldspathiques et des prismes d'augite, dont quelques-uns seulement se faisaient voir, avant l'expérience, sur les surfaces altérées. La pâte, en perdant l'éclat vitreux, n'a pas acquis la structure cristalline. Ces faits montrent qu'avant la fusion la dévitrification n'a pas lieu, dans les conditions indiquées, pour les obsidiennes et pour les gallinaces.

Une deuxième série d'essais a été exécutée également, à Choisy, à des températures plus élevées : un fragment d'obsidienne, placé à 1 mètre avant le registre de la cheminée, a conservé sa forme générale, mais il s'y est développé de nombreuses bulles gazeuses. Quatre fragments de la même roche furent placés à 1, à 2, à 3 et à 4 mètres de la rotonde, c'est-à-dire dans des points de moins en moins chauds. Tous devinrent pâteux et dégagèrent des gaz qui firent boursoufler la masse. La finesse des bulles et leur rapprochement sont d'autant plus grands que la température est plus élevée; et les quatre produits, en offrant identiquement la structure de certaines scories volcaniques, peuvent servir à préciser la température relative subie par celles-ci. D'ailleurs on ne voit nulle trace de dévitrification dans ces conditions nouvelles. Dans la rotonde même, un échantillon d'obsidienne se remplit de très grosses bulles et devint absolument semblable à un spécimen naturel rapporté du Mexique et conservé au Muséum. Pour les gallinaces, il n'y eut pas non plus de dévitrification à la température où la roche devient pâteuse. Les cristaux de pyroxène déjà signalés restèrent intacts dans la matière fondue et bulleuse, appuyant cette opinion que souvent les cristaux préexistent à la fusion des laves qui les apportent.

C'est après ces expériences, dont le résultat négatif ne paraît

pas détruire l'intérêt, que les fusions de Saint-Gobain ont été exécutées. Elles concernent encore l'obsidienne, la gallinace et la rétinite. Dans tous les cas, la roche fut maintenue en fusion pendant trente-six ou quarante-huit heures; puis, le verre obtenu fut exposé pendant huit jours à la température favorable à la dévitrification. Les obsidiennes soumises à ce traitement appartenaient à diverses variétés. Celle qui a été déjà citée et qui provient de l'Ascension fond avec facilité, et le verre noir assez liquide qui en résulte passe par-dessus les bords de creuset. Après les huit jours de recuit, la masse bien homogène est presque compacte. On y reconnaît cependant quelques grains fort actifs sur la lumière polarisée, annonçant certainement un commencement de cristallisation. Une autre obsidienne, provenant de l'Hécla, donne un verre noir très brillant, compacte, dans lequel paraissent de nombreux noyaux qui, bien que petits, sont nets et offrent manifestement l'effet d'une dévitrification. En prolongeant l'expérience, on obtiendrait certainement avec cette roche des résultats comparables aux échantillons naturels d'obsidiennes porphyroïdes. Parmi les gallinaces, celle de Nupstadur (Islande) s'est signalée par son action corrosive sur les creusets rapidement percés. La fusion, très facile, a donné, en trois heures, un verre très noir qui fut mis à dévitrifier pendant huit jours. Il contenait alors quelques grains cristallins fort petits. Enfin plusieurs rétinites ont été soumises aux mêmes expériences. On se bornera à signaler ici le résultat fourni par une rétinite d'un vert pistache, provenant du grand système rétinitique si développé en Saxe, auprès de Busibad. Un échantillon exposé pendant trente-six heures à une température capable de le fondre a produit une masse pâteuse boursouflée, *travaillant* beaucoup et passant par-dessus les bords du creuset. Le produit obtenu fut un verre clair et grisâtre. Celui-ci, abandonné huit jours dans des conditions favorables à la dévitrification, s'est rempli de noyaux cristallins, les uns arrondis et les autres anguleux. La cassure manifeste, chez ces derniers, soit des rectangles, soit des hexagones, c'est-à-dire des formes analogues à celles des feldspaths. L'analyse chimique de ces noyaux, isolés autant que possible, donne des résultats voisins de ceux fournis par l'orthose; le pro-

duit de cette expérience peut donc être regardé comme un intermédiaire entre les rétinites et les porphyres.

Comme on le voit, il résulte de ces expériences :

1° Que les roches vitreuses ne représentent pas le produit d'une vitrification des roches cristallines, mais qu'au contraire celles-ci peuvent dériver des premières par voie de dévitrification;

2° Que la dévitrification directe de l'obsidienne, de la gallinace, de la rétinite, etc., ne peuvent se produire et que la présence des gaz et des vapeurs contenus dans les roches vitreuses semble être l'obstacle qui s'y oppose;

3° Que cette dévitrification devient possible quand les roches, par une fusion préalable, ont été débarrassées de leurs éléments volatils.

M. W. Vernadsky[1] a reconnu la production de la sillimanite par voie de dévitrification au sein des argiles réfractaires convenablement chauffées. La terre à creuset de Seine-et-Marne fut soumise d'abord à une température de 700° et on constata que les lames minces ne manifestaient aucune action sur la lumière polarisée (abstraction faite de quelques grains de quartz interposés dans la substance amorphe). Après un chauffage prolongé de vingt-quatre heures au blanc, la terre ne s'est pas fondue, les arêtes aiguës sont restées intactes; cependant au microscope on observe un commencement d'action sur la lumière polarisée et, après un nouveau chauffage de quarante-huit heures, le phénomène est très net. Une grande partie de la masse est composée de petits prismes dont le signe optique au sens de l'allongement est positif avec une extinction parallèle à l'allongement. Ces prismes sont tout à fait insolubles dans l'action fluorhydrique à froid et peuvent être séparés de la matière amorphe qui les entoure. « Il est intéressant, ajoute l'auteur, de noter que, dans ce cas, la formation et la cristallisation de la sillimanite se sont effectuées dans un milieu solide. On peut ainsi observer une dévitrification de la terre à creuset *sans fusion.* »

De même tous les ustensiles, briques, creusets, tuyaux, tubes qui sont faits d'une terre réfractaire, après avoir subi l'action

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIII, p. 263.

prolongée d'un feu violent, sont remplis de cristaux de sillimanite.

*Transformation de minéraux cristallins.* — Le résultat des études de M. W. Vernadsky [1] est que le disthène chauffé à la température de 1,200 à 1,330 degrés, insuffisante pour le fondre, se transforme en un autre minéral qui est probablement la sillimanite.

L'étude expérimentale des météorites fournit des documents analogues. Certaines roches, blanches ou grises, se transforment complètement en roches toutes différentes par l'application d'une chaleur d'ailleurs insuffisante pour amener leur fusion. On trouvera de longs détails sur cette question, qui dépend du grand chapitre du métamorphisme météoritique dans une série de mémoires présentés à l'Académie des sciences par M. Stanislas Meunier [2].

C'est par une méthode très ingénieuse et qui fait intervenir la chaleur, sans déterminer la fusion totale des matières employées, que Wœhler a réalisé une très belle synthèse de la pyrite de fer en cubes et en octaèdres [3] : elle consiste à soumettre un mélange d'oxyde de fer, de soufre en fleurs et de chlorhydrate d'ammoniaque à une température à peine supérieure à celle où ce dernier sel se volatise. Un simple lavage à l'eau tiède suffit pour isoler les cristaux produits de la matière pulvérulente qui leur sert de gangue.

*Sublimation.* — La *sublimation* doit compter ici parmi les procédés qui permettent de faire cristalliser par voie sèche et sans fusion certains corps amorphes.

On peut très aisément, par voie de sublimation, obtenir le calomel ou proto-chlorure de mercure avec les formes quadratiques du minéral naturel. Il suffit pour cela de distiller le calomel du commerce : les cristaux se déposent dans les parties froides de l'appareil et grandissent peu à peu.

La sublimation permet d'obtenir le salmiac ou chlorhydrate d'ammoniaque en agrégats cristallins.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. XII, p. 447, 1889.

[2] Un certain nombre de ces travaux ont été réunis par l'auteur dans le volume intitulé MÉTÉORITES, faisant partie de l'*Encyclopédie chimique*, Paris, 1887.

[3] *Poggendorf's Annalen*, t. XXXVII, p. 238, 1836.

Le tellure volatilisé dans un gaz inerte se sublime en prismes hexagonaux surmontés d'une pyramide tout à fait semblable à ceux que fournit, en si petites quantités d'ailleurs, la célèbre mine Maria Loretto à Facebay, près de Zalathna en Transylvanie [1].

Le sulfure amorphe de cadmium, chauffé au rouge blanc dans un courant d'hydrogène, a fourni à H. Sainte-Claire Deville et à M. Troost de la greenockite parfaitement cristallisée [2]. Peut-être n'est-ce pas le résultat d'une simple sublimation et y a-t-il à faire intervenir la dissociation dans l'explication du phénomène. MM. Dupont et Ferrières [3] ont répété l'expérience au laboratoire de M. Frémy au Museum et ils ont obtenu de petits prismes hexagonaux, d'un brun rougeâtre, transparents, basés avec ou sans modification de la pyramide et présentant parfois l'hémiédrie signalée dans les cristaux naturels du cadmium sulfuré.

## § II. — FUSION IGNÉE SANS MODIFICATION DE COMPOSITION

Beaucoup de corps amorphes cristallisent par le fait d'une fusion ignée suivie d'un refroidissement plus ou moins lent et il arrive alors parfois que des espèces naturelles sont reproduites.

*Métalloïdes.* — La fleur de soufre soumise à la fusion donne des cristaux par refroidissement. Ceux-ci n'ont pas la forme du soufre naturel, mais ils ne tardent pas à se désagréger en une poussière dont chaque grain est un petit cristal tout pareil aux cristaux du soufre natif.

*Métaux.* — L'antimoine métallique cristallise par fusion, et il en est de même de la plupart des métaux, or, argent, fer, cuivre.

La fusion simple amène même un grand nombre de ces métaux à un état cristallin comparable à celui des métaux natifs : les boutons d'or ou d'argent fondus au chalumeau laissent voir fréquemment des facettes appartenant au cube, à l'octaèdre,

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.
[2] *Comptes rendus*, t. LII, p. 920, 1861.
[3] FOUQUÉ et MICHEL LÉVY, *Synthèse des minéraux*, p. 304.

au dodécaèdre rhomboïdal ou à quelques-unes de leurs combinaisons.

Après l'opération de la coupellation, l'argent offre parfois des géodes cristallines signalées d'abord par Haussmann [1] et dont plusieurs cristallographes ont étudié les particularités.

Par la fusion ignée, le bismuth prend aussi l'état cristallisé et tout le monde connaît les beaux rhomboèdres ainsi obtenus et qui dépassent de beaucoup en perfection tous les cristaux naturels.

On fait de même très aisément cristalliser le plomb métallique.

*Corps composés.* — Le sujet qui nous occupe est loin d'être exclusivement relatif à des corps simples. Certains composés très stables peuvent aussi cristalliser à la suite d'une simple fusion. Nous en indiquerons quelques exemples.

M. Cossa [2] a réalisé la reproduction du fluorure de magnésium ou sellaïte en fondant au rouge le fluorure de magnésium des laboratoires. Dans quelques expériences il ajoutait une certaine proportion de fluorure de sodium ou de potassium. Des cristaux quadratiques sont facilement isolés par un simple lavage ; on leur trouve les formes et les groupements du minéral naturel.

Au rouge vif, le sulfate de chaux entre en fusion et le culot présente après le refroidissement la composition chimique, les propriétés physiques et les clivages de l'anhydrite. Mitscherlich, à qui est due cette expérience, est même arrivé par des précautions spéciales à préparer ainsi des cristaux déterminables [3].

Pour obtenir de beaux cristaux de galène on peut, suivant Stolba [4], chauffer au rouge, dans un creuset de grès, un mélange de galène pulvérisée et de craie.

La reproduction artificielle de la greenockite du cadmium sulfuré a été réalisée par M. Schuler [5], en fondant dans un creuset de porcelaine un mélange de sulfure de cadmium précipité et

[1] *Abhandlungen der K. Geselchaft der Wissenschaft zu Gœttingen*, t. IV, p. 224.
[2] *Ricerche chimiche ee microscopiche*, p. 83, 1861 (Turin).
[3] *Poggendorf's Annalen*, t. XI, p. 321, 1825.
[4] *Jahresbericht fur Mineralogie*, 1863, p. 242.
[5] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXVII, p. 35, 1853.

amorphe, de soufre et de carbonate de potasse. Le culot, refroidi lentement, renferme des cristaux microscopiques ayant les formes hexagonales avec les modifications antihémiédriques observées sur les échantillons naturels de greenockite.

## § III. — INTERVENTION D'UN MINÉRALISATEUR

Dans une foule de circonstances, le succès des synthèses dépend de l'intervention d'un corps qui n'est pas destiné à figurer dans le produit final, mais qui exerce évidemment, suivant l'heureuse expression adoptée depuis longtemps, une action *minéralisatrice*.

Sans doute, le plus souvent cette intervention s'explique par la production transitoire de combinaisons qui se défont ensuite ; parfois aussi, il semble que la cause du phénomène soit surtout physique et consiste dans une mobilité plus grande donnée aux molécules réagissantes.

Nous aurons à revoir l'influence des *minéralisateurs* dans les diverses parties de ce volume ; ces corps peuvent, suivant les cas, être liquides ou gazeux.

*Minéralisateurs liquides.* — Certains minéralisateurs liquides agissent dès la température ordinaire. Ainsi on peut mentionner parmi les synthèses minéralogiques la cristallisation du soufre obtenu par l'évaporation des dissolutions dans l'éther, dans le sulfure de carbone ou dans d'autres véhicules.

Tout le monde sait que la forme produite ainsi est conforme à celle du soufre naturel des volcans, tandis que par fusion et refroidissement le soufre se présente en aiguilles du quatrième système.

Il est remarquable que, malgré son analogie avec le soufre, le sélénium soit incomparablement plus rebelle à la cristallisation. La solution dans le sulfure de carbone donne par évaporation des écailles tout à fait analogues aux échantillons naturels, mais dépourvus comme eux de contours géométriques. Mitscherlich[1]

[1] *Poggendorf's Annalen*, t. XI, p. 323 et 511, 1827.

n'a pu parvenir à faire cristalliser le sélénium qu'en en laissant digérer longtemps la poussière dans du sulfure de carbone conservé en vase fermé. Cette synthèse a seule permis l'étude cristallographique du sélénium qui appartient au système clinorhombique et dont les formes dérivent d'un prisme oblique rhomboïdal de 76° 20' dont la base fait avec l'axe un angle de 104°6'.

D'autres exemples pourraient être cités, on mentionnera encore le suivant.

Pour obtenir des cristaux d'or d'un volume relativement considérable, M. Knofl a ingénieusement fait intervenir les facultés dissolvantes du mercure[1]. Il commence par dissoudre le métal précieux dans vingt fois son poids de mercure et il soumet pendant une huitaine de jours cette dissolution à une température voisine de 80 degrés. Il se fait ainsi de très belles cristallisations qu'on débarrasse du dissolvant, d'abord par l'acide azotique, puis par l'application de la chaleur qui volatilise le mercure restant.

*Fonte en fusion.* — Au point de vue où nous nous sommes placés, la fonte de fer se présente comme le minéralisateur du carbone, qui se dépose de sa dissolution métallique sous la forme de graphite.

*Potasse.* — Becquerel est parvenu à faire cristalliser l'oxyde de cuivre en le soumettant à la fusion après l'avoir mélangé à de la potasse qui joue, dans ce cas, le rôle de minéralisateur caractérisé. Il suffit de lessiver à l'eau après son refroidissement le contenu du creuset pour en isoler des petits cristaux très brillants ayant les caractères de la ténorite naturelle[2].

Le même expérimentateur a, par la même méthode, provoqué la cristallisation de l'oxyde de plomb ou massicot. Suivant M. Michel[3], les cristaux obtenus sont très brillants, d'un brun foncé et appartiennent au système quadratique.

[1] *Dingler's polytechnich Journal*, t. CLXVIII, p. 282.
[2] *Annales de physique et de chimie*, t. LI, p. 122, 1857.
[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIII, p. 56, 1890.

La potasse en fusion détermine la cristallisation de l'oxyde de zinc pulvérulent, ainsi que Becquerel l'a reconnu[1]. Les cristaux sont identiques à ceux de la zincite naturelle.

*Chlorures fondus.* — La reproduction de la fluorine a été realisée par fusion par MM. Scheerer et Drechsel[2]. Leur procédé consiste à soumettre à un refroidissement très lent le produit de fusion d'un mélange de fluorure de calcium avec un chlorure alcalin ou alcalino-terreux. Les cristaux obtenus sont octaédriques.

Le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium fondus exercent une vraie action minéralisatrice sur certains carbonates amorphes. M. Bourgeois[3] a fait ainsi cristalliser le carbonate de baryte et le carbonate de strontiane.

Il suffit pour cela de projeter par petites portions une partie de carbonate de baryte précipitée dans dix parties de chlorure de sodium en fusion[4]; aucune effervescence ne se produit et si l'on pousse un peu la température, le carbonate se dissout complètement. Puis, lorsque la température s'abaisse au-dessous d'une certaine limite, la masse se trouble et un précipité cristallin prend naissance. Cette température a été maintenue quelques minutes; le tout a été abandonné à un refroidissement lent et complet, puis repris par l'eau chaude. Le liquide est une dissolution parfaitement neutre de chlorure de sodium et l'on recueille un résidu entièrement cristallisé.

La même méthode s'applique avec le même succès à la préparation du carbonate de strontiane présentant tous les caractères de la strontianite naturelle, les conditions de l'expérience étant identiques à celles qui viennent d'être décrites. Aussi, en présence de ces résultats, l'auteur s'est-il demandé si la méthode ne pourrait être appliquée avec fruit à l'obtention du carbonate de chaux cristallisé. Mais une difficulté paraissait devoir s'opposer à ce résultat

[1] *Annales de chimie et de physique*, t. LI, p. 105, 1857.
[2] *Journal für practische Chemie*, 2e série, t. VII, p. 63.
[3] *Thèse*, p. 57, 1883.
[4] On peut prendre comme fondant le chlorure de potassium ou le mélange des deux chlorures alcalins.

de grand intérêt : c'était la facile décomposition par la chaleur du sel à obtenir. Cependant l'auteur est parvenu à réaliser la cristallisation de la calcite, par fusion du carbonate amorphe dans les chlorures alcalins ; il a suffi pour cela de ne dépasser que de très peu le point de fusion des sels minéralisateurs. Faute d'observer cette précaution, on voit se produire une effervescence d'acide carbonique.

Le fondant le plus propre au succès est un mélange à équivalents égaux de chlorure de sodium et de chlorure de potassium qui fond, comme on le sait, à une température plus basse que chacun des deux sels pris isolément.

L'opération peut être conduite dans un vase de verre vert, la fusion ayant lieu au rouge sombre naissant ; il suffit de projeter, comme plus haut, le carbonate de chaux amorphe : un recuit de quelques instants permet déjà d'apercevoir des individus cristallins reconnaissables, mais très arborisés. Si l'on veut se procurer de beaux échantillons, il convient de prolonger le recuit pendant un quart d'heure. Le lessivage se fait comme plus haut, et l'on se débarrasse par lévigation de la portion la moins cristallisée constituée par des globulites et des arborisations en barbes de plumes.

La densité du produit est 2,71, soit celle de la calcite ; par calcination au rouge blanc, il reste un résidu de chaux pure formant 56 p. 100 de la matière décomposée, ce qui correspond à la formule $CaO, CO^2$.

L'état cristallin de la substance est déjà bien visible à l'œil nu ; on distingue des lamelles nacrées atteignant $0^{mm},1$ ; au microscope, on est frappé de la beauté des formes naissantes identiques à celles des cristaux de neige.

Les fluorures alcalins réagissent d'une toute autre manière que les chlorures sur les carbonates alcalino-terreux par voie sèche. Il y a décomposition de ceux-ci avec effervescence, même si l'on a soin d'employer un mélange à équivalents égaux de fluorures de sodium et de potassium. Après recuit et refroidissement, la partie soluble dans l'eau renferme des alcalis libres et l'on recueille des fluorures alcalino-terreux amorphes ou en très petits cubes. Cette dernière circonstance se présente avec le carbonate de

chaux et l'on se trouve ramené aux conditions des expériences de MM. Scheerer et Dreschsel[1].

Ajoutons que, si l'on fond, dans les chlorures alcalins, un mélange à équivalents égaux de carbonates de baryte et de chaux, la cristallisation a lieu comme plus haut; mais ceux-ci, au lieu de se séparer à l'état isolé, s'unissent par voie d'isomorphisme et donnent un produit homogène, identique comme aspect à la calcite artificielle et qui, renfermant la chaux et la baryte en proportions équivalentes, peut être rapporté à l'alstonite.

La méthode décrite ci-dessus ne réussit pas avec les autres carbonates, tels que ceux de magnésie, manganèse, fer, zinc, nickel, cobalt, cuivre, etc. Tous ceux-ci sont, en effet, violemment décomposés à une température inférieure à 200 degrés. La dolomie elle-même, projetée dans les chlorures alcalins fondus, donne lieu à une vive effervescence; en reprenant par l'eau, on recueille de la magnésie amorphe et des étoiles hexagonales de calcite pure, conforme de tout point à celle qui vient d'être décrite.

M. Gorgeu[2] a constaté la solubilité de beaucoup de sulfates dans des chlorures fondus; par le refroidissement, les sulfates cristallisent et on peut les isoler par un simple lavage. Si le chlorure employé comme dissolvant est fusible à une température peu élevée, on obtient de beaux cristaux après un refroidissement gradué de ce sel saturé au rouge orangé.

Par cette méthode, l'auteur a obtenu l'anhydrite, la barytine et la célestine.

*Fluor.* — MM. Fremy et Feil ont publié, à l'égard de la synthèse du corindon, une série de nombreuses d'expériences[3] où l'action minéralisatrice du fluor est très visible, et que nous avons déjà eu l'occasion de citer.

Ces chimistes ont soumis à la fusion un mélange d'alumine, de silice et de fluorure de baryum avec des traces de chromate de potasse comme colorant.

[1] *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. VII, p. 64.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 284, 1887.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1029, 1877.

Outre l'alumine cristallisée en lame et constituant réellement le corindon rose, il se fait un silicate double d'alumine et de baryte qui, pour la constitution comme pour la forme cristalline, constitue un minéral feldspathique que M. Terreil considère comme une anorthite barytique BaO, $Al^2O^3$,$2SiO^2$.

M. Fremy a repris, en collaboration de M. A. Verneuil, ses recherches sur le corindon [1]. Les cristaux de rubis épais et rhomboédriques, offrant toutes les propriétés du rubis naturel, se produisent lorsqu'on calcine pendant une centaine d'heures, à une température voisine de 1,500 degrés, un mélange d'alumine plus ou moins potassée, de fluorure de baryum et de bichromate de potasse. Dans un volume spécial [2], M. Fremy a décrit avec beaucoup de détails toutes les précautions à prendre pour obtenir des cristaux volumineux. Parmi ceux-ci, il en est qui atteignent 0gr,075, c'est-à-dire plus d'un tiers de carat. Plusieurs fois, au cours de ces magnifiques expériences, on a vu aux cristaux rouges de rubis proprement dit s'associer des cristaux violacés ou même très bleus de véritable saphir, et la minéralogie tirera parti du fait en même temps que la joaillerie, par la lumière qui en résulte sur la cause de la coloration des gemmes. Dès maintenant, on peut dire que la production industrielle des cristaux de rubis identiques à ceux de la nature est chose connue : de nouvelles opérations bien conduites sur une centaine de kilogrammes de produits à la fois, amèneront sans aucun doute la séparation de cristaux pesant individuellement un ou plusieurs carats.

*Silice.* — Il paraît, d'après M. Albert Brun, que la silice, en très petite proportion, peut, dans certains cas, servir de minéralisateur à l'alumine. En chauffant au blanc ardent pendant trois heures, un mélange de silice 40, chaux 37, alumine 120, M. Brun a obtenu une masse très dure contenant des cristaux d'anorthite, mais dont le tiers consistait en cristaux de corindon pur. Ce sont des rhomboèdres basés et des lamelles hexagonales aplaties suivant *a* [3].

[1] *Comptes rendus*, t. CXII, p. 405, 1891.
[2] *Synthèse des rubis*, gr. in-4°, Paris, 1891.
[3] *Archives des sciences physiques et naturelles*, t. XXV, p. 239, Genève, 1891.

*Hydracides.* — Henri Sainte-Claire Deville a montré par de très nombreuses expériences l'action minéralisatrice de certaines vapeurs passant à haute température sur des corps fixes amorphes qui cristallisent ainsi [1].

L'acide chlorhydrique est spécialement efficace.

Pour faire cristalliser la cassitérite, H. Sainte-Claire Deville a fait passer [2] un courant lent d'acide chlorhydrique sur de l'acide stannique précipité et maintenu dans un tube de porcelaine à une très haute température. On constate alors la production d'octaèdres à base carrée tout à fait semblables aux cristaux du minéral naturel.

Un fait remarquable constaté par l'auteur, c'est que, si le courant du gaz minéralisateur est plus rapide, le dépôt cristallin ne se fait qu'à l'extrémité du tube et présente des faces prismatiques associées à la form e octaédrique.

De même, l'acide titanique amorphe, traité par l'acide chlorhydrique au rouge, est entièrement converti en rutile cristallin.

Les propriétés cristallogéniques de l'acide chlorhydrique ont été mises à profit par Henri Sainte-Claire Deville pour transformer en périclase la magnésie calcinée [3]. Les cristaux ainsi produits sont des octaèdres réguliers ; ils ont les propriétés de la périclase naturelle.

A première vue, ces réactions donnent l'idée d'une dissolution à chaud de l'oxyde dans l'hydracide. Mais il se pourrait que cette dissolution ne fût qu'apparente et que la cristallisation et le transport de l'oxyde fussent le résultat d'une dissociation momentanée des éléments de l'oxyde et de l'hydracide.

Par exemple, dans une première phase, deux équivalents d'acide chlorhydrique et un d'acide titanique donneraient 1 d'eau et 1 de bichlorure de titane. Puis, en un point voisin du tube, la réaction inverse s'établirait et il se referait de l'acide chlorhydrique et de l'acide titanique qui, cette fois, cristalliserait.

L'acide fluorhydrique agirait de même et son action, quand il est humide, sur l'alumine amorphe, qu'il transforme en corindon,

[1] *Comptes rendus*, t. LIII, p. 161.
[2] *Comptes rendus*, t. LIII, p. 161.
[3] *Comptes rendus*, t. LIII, p. 161, 1861.

peut être considérée comme débutant par la formation du fluorure d'aluminium qui se décompose ensuite.

Il y a donc ici un passage à des méthodes dont le principe est différent.

Il faut dire que MM. Hautefeuille et Perrey ont ajouté une remarque à la théorie des phénomènes dont il s'agit[1].

Ils constatent d'abord que dans l'acide chlorhydrique, agissant sous la tension de trois atmosphères à une température inférieure à celle du rouge naissant, l'alumine, préparée par la décomposition ménagée de l'oxalate, se transforme en corindon, l'acide titanique amorphe cristallise sous la forme de l'anatase, et la zircone sous la forme de tables rhombes. Sous la tension de l'atmosphère, l'acide chlorhydrique est encore, à la même température, un agent efficace de minéralisation des mêmes oxydes, pourvu que l'on offre à son action, au lieu des oxydes plus ou moins cuits, des sels décomposables de ces oxydes : hydrocarbonate, oxalate, sulfate d'alumine, sulfate titanique. Lorsque l'on décompose le sulfate d'alumine dans un courant rapide de gaz chlorhydrique, on observe même le transport apparent de quelques cristaux de corindon.

Ceci posé, les auteurs ajoutent : « Si la décomposition des chlorures de titane et de zirconium donne de l'acide titanique et de la zircone cristallisés, la décomposition du chlorure d'aluminium ne peut, en revanche, dans les conditions de nos expériences, donner que de l'alumine amorphe. Si donc l'on doit rapporter l'action minéralisatrice de l'acide chlorhydrique sur l'alumine à la formation et à la décomposition successives d'une combinaison formée par ces deux substances, on ne voit pas quelle autre combinaison se pourrait former qu'un chlorhydrate d'alumine, analogue au chlorhydrate d'acide molybdique découvert par Debray et qui en se décomposant, comme nous l'avons constaté, entre 150 et 200 degrés, laisse de l'acide molybdique cristallisé. »

*Gaz inertes.* — Si du sulfure de plomb précipité et amorphe est maintenu à une température supérieure à 100°, mais inférieure à sa fusion, dans un courant d'un gaz inerte tel que l'acide

[1] *Comptes rendus*, t. CX, p. 1038, 1890.

carbonique, l'oxyde de carbone ou l'hydrogène, il se transforme progressivement en un produit compact, puis en cristaux cubiques identiques à ceux de la galène des filons. C'est un fait constaté en 1863, par Rodwell[1].

C'est par une réaction intéressante, où intervient vraisemblablement la dissociation, que M. Hautefeuille[2] reproduit le greenockite ou cadmium sulfuré. Un creuset de porcelaine contenant du sulfure de cadmium amorphe, recouvert d'une forte épaisseur d'alumine légèrement calcinée, est protégé par un creuset de graphite et chauffé à une température élevée. Après l'expérience, on trouve dans la masse alumineuse des cristaux de greenockite remarquables par leur forme qui est antihémiédrique avec les pointements $b\frac{1}{2}$ et $b^1$ à une extrémité et une face basale à l'autre. On doit expliquer leur formation par une volatilisation apparente du sulfure amorphe, c'est-à-dire par la séparation de ses éléments dissociés, qui se combinent à nouveau dans les parties supérieures du creuset.

*Borax.* — Ebelmen[3] a imaginé un procédé de cristallisation qui mérite de nous arrêter, bien qu'il ne soit pas susceptible d'applications géologiques immédiates. Il a fourni entre ses mains et entre celles de ses successeurs une nombreuse série de très beaux échantillons dont l'étude a profité à la cristallographie et à la chimie.

Ce procédé consiste à dissoudre les corps qu'on veut faire cristalliser dans un fondant que l'on maintient à une température très élevée et qui s'évapore peu à peu. Ebelmen, qui opéra dans les fours à porcelaine de la manufacture de Sèvres, adopta comme dissolvant l'acide borique. Nous reviendrons plus loin avec détail sur ce grand sujet. Bornons-nous pour le moment aux faits rentrant dans le présent chapitre.

Une dissolution d'alumine seule donne ainsi des cristaux de corindon. Une dissolution de silice fournit du quartz.

[1] *Journal of the Chemical Society of London*, 2e série, t. I, p. 42.

[2] *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 826, 1881.

[3] *Annales de physique et de chimie*, t. XXXIII, p. 34, 1851.

Pour la reproduction synthétique du corindon, Ebelmen, après quelques essais infructueux, a été amené à employer quatre parties de borax fondu, réduit en poudre pour une partie d'alumine; le mélange auquel fut ajouté $\frac{1}{100}$ du poids de l'alumine en oxyde de chrome a été placé sur une feuille de platine dans un vase ouvert et exposé devant un des alandiers du four à porcelaine. Le produit de cette opération présentait un grand nombre de petits cristaux, transparents et d'un beau rouge de rubis, disséminés au milieu d'une masse vitreuse. Cette matière raye nettement la topaze; sa dureté est donc comparable à celle du corindon. On peut isoler les cristaux de la matière vitreuse dans laquelle ils sont disséminés en la laissant en digestion à 70 ou 80 degrés dans de l'acide chlorhydrique étendu. On dissout ainsi de l'acide borique, de la soude et de l'alumine. Les petits cristaux rouges se séparent; ils sont complètement inattaquables par tous les acides, mais les plus nets sont ceux qui restent adhérents à la feuille de platine. On aperçoit distinctement leur forme au microscope avec un grossissement de 40 à 45 diamètres : la plupart d'entre eux présentent le rhomboèdre basé, qui est, comme on sait, une des formes sous lesquelles on a trouvé la télésie.

Un mélange contenant :

| | |
|---|---|
| Alumine . . . . . . . . . . | 10.00 |
| Silice. . . . . . . . . . . . | 4.00 |
| Borax fondu . . . . . . . . | 16.00 |

a encore fourni du corindon, mais non plus en cristaux prismatiques et seulement en larges lames hexagonales présentant un vif éclat. Ce sont des cristaux très aplatis, sous la forme d'une double pyramide à six faces profondément tronquées à ses deux sommets; les cristaux d'oligiste des volcans ont exactement la même forme.

On peut obtenir encore les mêmes lames de corindon avec l'un ou l'autre de ces mélanges :

| | N° 1 | N° 2 |
|---|---|---|
| Alumine. . . . . . . . . . . | 6.50 | 4.00 |
| Carbonate de baryte . . . . . | 3.00 | » |
| Carbonate de soude . . . . . | » | 6.00 |
| Borax. . . . . . . . . . . . | 12.00 | 12.00 |

à l'égard desquels l'auteur donne de nombreux détails.

Ebelmen ayant passé au four à porcelaine sur une feuille de platine un mélange d'acide titanique et d'acide borique, ou d'acide titanique et de borax, a obtenu une cristallisation confuse de rutile. Le succès a été beaucoup plus satisfaisant en employant les phosphates comme dissolvants volatils.

Le phosphate double de soude et d'ammoniaque ou *sel de phosphore* dissout très bien, comme on sait, l'acide titanique : l'auteur l'a mis à contribution. Il a employé quatre à cinq parties de sel de phosphore cristallisé pour une partie d'acide titanique, c'est-à-dire :

| | N° 1 | N° 2 |
|---|---|---|
| Sel de phosphore . . . . . . | 13.00 | 10.00 |
| Oxyde de titane . . . . . . . | 2.50 | 2.50 |

Le mélange passé au four à porcelaine a donné une très belle cristallisation; quelques cristaux ont plus d'un centimètre de longueur; ils ressemblent complètement au titane aciculaire enfermé dans les cristaux de quartz. Ils sont transparents et d'un jaune d'or; plusieurs ont l'aspect métallique sur quelques-unes de leurs faces. Leur densité est de 4,283.

C'est encore par le même mode opératoire consistant dans l'évaporation à très haute température des solutions dans le borax, qu'Ebelmen est parvenu à faire cristalliser l'oxyde de nickel, sous les formes cubo-octaédriques propres à la bunsénite[1].

La fusion, suivie d'évaporation, d'un mélange de :

| | |
|---|---|
| Glucine. . . . . . . . . . . | 16.00 |
| Silice. . . . . . . . . . . . | 20.00 |
| Carbonate de potasse . . . . | 70.00 |

donne au bout de quelques jours des cristaux de glucine au milieu d'une pâte vitreuse et transparente. Ces cristaux, facilement solubles par l'action successive de l'acide chlorhydrique et de la potasse, sont des prismes hexagonaux réguliers surmontés d'une pyramide à six faces placée sur les arêtes de la base.

La solution de l'oxyde salin de manganèse $Mn^3O^4$ dans le borax a donné à M. Nordenskjold, par évaporation à très haute température, de la haussmannite cristallisée[2].

[1] *Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 525, 1851.
[2] *Poggendorf's Annalen*, t. CXIV, p. 223, 1863.

*Tungstates et vanadates alcalins.* — M. Hautefeuille a suivi très fructueusement la voie ouverte par Ebelmen et a obtenu d'intéressants résultats en substituant les vanadates et les tungstates alcalins aux dissolvants employés par son prédécesseur[1]. Il convient d'énumérer ici ceux des produits qui appartiennent au présent chapitre.

La silice amorphe, maintenue à la température de la fusion de l'argent, c'est-à-dire à 1000° dans le tungstate de soude, cristallise en quelques heures sous la forme de tridymite. Gustave Rose avait déjà obtenu le même fait en usant du sel de phosphore comme véhicule[2]. Mais ici, rien n'est plus facile que d'analyser le phénomène et de prouver le rôle du minéralisateur. La silice amorphe est attaquée par les tungstates et donne un silicate qui, décomposé ultérieurement par l'acide tungstique, refait du tungstate et laisse libre la silice sous forme de tridymite.

On voit ici, dans un liquide, le pendant des réactions qui, suivant H. Deville, se développent dans les minéralisations réalisées par l'acide chlorhydrique gazeux.

En ne laissant pas la température s'élever au-dessus de 750° qui est le point de fusion du tungstate, M. Hautefeuille a vu la silice s'isoler, non plus à l'état de tridymite, mais sous celui de quartz en doubles pyramides hexagonales ayant toutes les propriétés chimiques, géométriques et optiques du minéral naturel.

## § IV. — MÉTHODE DE JAMES HALL

Il est nécessaire de consacrer un paragraphe spécial au procédé que James Hall a appliqué à la cristallisation du carbonate de chaux terreux et qui fait comme une transition entre la voie sèche et la voie mixte. L'expérience est difficile à répéter à cause des obstacles que l'on rencontre pour rendre les appareils parfaitement étanches et jusqu'ici elle n'a pas reçu d'applications nouvelles.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. I, p. 1, 1878.

[2] *Monatsberichte der K. Akademie der Wissenschaft zu Berlin*, 1869, p. 449.

Mais elle constitue à elle seule une méthode qui, sous une autre forme, se représente dans les phénomènes de dissociation[1].

C'est le 31 mars 1801 que, dans une expérience mémorable à cause des arguments auxquels elle a fourni un appui, James Hall, pour la première fois, reconnut que de la craie soumise dans un

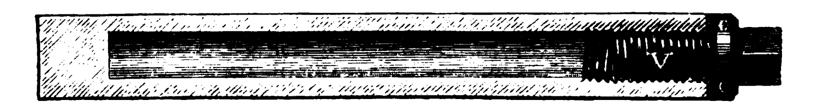



Fig. 1. — Section suivant l'axe d'un tube de fer fermé à vis et propre à répéter l'expérience de James Hall.

tube de fer parfaitement clos (fig. 1) à une température très élevée se transforme en calcaire translucide et grenu.

Bientôt il sortait de son tube de fer de la chaux carbonatée tout à fait cristallisée et se clivant, comme le spath, en fragments rhomboédriques. Parmi ses produits il en est qu'on ne saurait distinguer de certaines variétés de marbre saccharoïde.

On contesta quelque temps les résultats de l'expérimentateur écossais et Bischoff d'abord, puis Gustave Rose et Siemens déclarèrent avoir échoué dans leurs tentatives de vérification. Ces deux derniers, pourtant, perfectionnèrent leur mode opératoire[2], arrivèrent plus tard au succès et produisirent au rouge de l'aragonite et de la calcite avec les caractères essentiels des roches naturelles.

[1] Account of a serie of experiments shewing the effects of compression in modifiyng the action of heat, dans *Edimburg Philosophical Magazine*, t. VI, 1812.

[2] *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 256, 1863.

# CHAPITRE II

## MÉTHODES DE SIMPLE DÉCOMPOSITION DE VOIE SÈCHE

*Action de la chaleur.* — L'application de la chaleur sur certains corps composés détermine le dégagement d'une partie de leurs éléments et amène la constitution d'un résidu reproduisant des minéraux définis.

Un des plus anciens exemples de ce genre de réactions nous est procuré par l'expérience classique d'où Marc-Antoine Gaudin a tiré la préparation du corindon par la décomposition ignée de l'alun d'ammoniaque pur.

Le procédé qui permet à M. Gorgeu[1] de reproduire la zincite, repose sur la décomposition par la chaleur seule, ou aidée de l'action de l'air humide, de plusieurs sels de zinc dans des conditions qui permettent au protoxyde de cristalliser.

L'azotate de zinc, calciné lentement, produit un oxyde cristallisé sous la forme de pyramides à six faces, souvent groupées deux à deux. La calcination d'un mélange de 1 eq. de sulfate de zinc et 1/2 eq. de sulfate alcalin produit aussi de la zincite. Ce sont des prismes hexagonaux et des plaques hexagonales régulières sans modifications.

C'est à la même série qu'appartient la synthèse de la polianite ou bioxyde de manganèse cristallisé obtenu également par M. Gorgeu par la calcination de l'azotate de manganèse.

En chauffant l'acerdèse entre 270° et 300° au contact de l'air jusqu'à ce que son poids ne varie plus, M. Gorgeu le transforme

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 36, 1887.

en pyrolusite ayant toutes les propriétés du minéral naturel [1]. Ce dernier minéral n'aurait donc pas de forme qui lui fût personnelle ; il affecterait, suivant la remarque déjà faite par M. Kœchlin en 1887, les formes de la manganite, plus rarement celle de la polianite [2].

Le résidu d'une calcination énergique du sulfate double de nickel et de potasse consiste, d'après Debray, en oxyde de nickel cristallisé ou bunsénite [3].

Le minium cristallise, suivant M. Michel [4], quand on chauffe le carbonate de plomb amorphe dans un bain de potasse et de nitrate de soude maintenu à une température voisine de 300°. Il se présente sous la forme de petits prismes d'un beau jaune orangé qui agissent assez vivement sur la lumière polarisée et s'éteignent exactement suivant la longueur.

Un mélange de sulfate de magnésie et de sulfate de potasse étant très fortement chauffé dans un creuset de platine, la décomposition donne lieu à de la magnésie libre qui cristallise avec la forme octaédrique et les propriétés de la périclase [5].

Dumas a fait voir que, sous l'influence d'une haute température, le chlorure de magnésium en fusion se décompose en partie : de la magnésie est mise en liberté et le chlorure subsistant lui procurant des conditions favorables, elle cristallise et constitue ainsi une reproduction artificielle de la périclase [6].

Ajoutons que la calcination incomplète de certains composés a fourni également des synthèses. C'est ainsi que la pyrite de fer ($Fe^7 S^{14}$) se transforme en pyrrhotine ou pyrite magnétique ($Fe^7 S^8$) par la perte d'une partie de son soufre.

Il suffit de faire fondre le sulfate de soude ordinaire dans son eau de cristallisation et d'arrêter l'opération avant que la totalité de celle-ci se soit évaporée pour constater la séparation des cristaux orthorhombiques de thénardite ou sulfate anhydre.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. XI, p. 196, 1888.
[2] *Mineralogische und petrographische Mittheilungen*, de M. Tschermak, 1887.
[3] *Comptes rendus*, t. LII, p. 985, 1860.
[4] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIII, p. 56, 1890.
[5] Debray, *Comptes rendus*, t. LII, p. 985, 1861.
[6] *Annales de physique et de chimie*, 3e série, t. LV, p. 189, 1859.

Le même succès peut être obtenu avec le composé sodique et dans ce cas on obtient de la glaserite tout à fait identique à celle de la nature.

Le gypse soumis à la calcination devient de l'anhydrite qui, par fusion, peut, comme on l'a dit antérieurement, prendre la forme cristalline.

La calcination des carbonates décomposables par la chaleur fournit un certain nombre de synthèses. Le carbonate de chaux donne de la chaux anhydre cristallisée en cube, rappelant celle qui a été signalée dans les blocs calcaires de la Somme.

La sidérose donne de l'oxyde de fer magnétique et les carbonates de métaux analogues les oxydes correspondants.

*Action de la lumière.* — Bien qu'elles puissent avoir lieu à froid, c'est à l'ordre de réactions énumérées dans ce chapitre que se rattache la décomposition de certains corps par la lumière, avec production de substances semblables à des minéraux naturels. Quand le chlorure et le nitrate d'argent noircissent, il se constitue vraiment de l'argent natif pouvant être cristallisé.

*Action de l'électricité.* — De même, la décomposition électrolytique de certains sels métalliques détermine l'isolement de plusieurs métaux sous une forme cristalline identique à celle qu'ils affectent dans leurs gisements originaires. L'or, l'argent, le cuivre galvanoplastiques ressemblent tellement à ceux des filons et des autres gîtes qu'on a supposé à l'électricité un rôle dans la production de ceux-ci.

---

# CHAPITRE III

## MÉTHODES DE CONJUGAISON DE VOIE SÈCHE

C'est une idée toute naturelle, pour réaliser la reproduction artificielle d'un composé déterminé, d'en chauffer les éléments mélangés en proportions convenables.

Dans un très grand nombre de cas, ce mode opératoire réussit pleinement. Parfois même, mais tout exceptionnellement, une haute température est inutile et c'est ainsi, par exemple, que le cinabre peut résulter du broyage à froid d'un mélange de soufre et de mercure.

### § I. — FUSION SIMPLE

*Alliages métalliques.* — Plusieurs expérimentateurs se sont préoccupés d'obtenir par fusion des alliages de fer et de platine ayant les curieuses propriétés du platine ferrifère natif de l'Oural.

Henri Sainte-Claire Deville et Debray ont, dès 1862, obtenu un produit cristallin renfermant 11 p. 100 de fer, mais dépourvu de magnétisme[1].

M. Daubrée a montré qu'en portant la proportion de fer à 16 p. 100 et jusqu'à 21, les culots sont, au contraire, non seulement attirables, mais doués de polarité[2].

*Sulfures et tellurures.* — Suivant l'observation de Schneider[3],

[1] *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1139, 1862.
[2] *Géologie expérimentale*, p. 119, 1879.
[3] *Poggendorf's Annalen*, t. XCI, p. 404, 1851.

il suffit de faire fondre un mélange convenablement dosé de bismuth métallique et de fleur de soufre pour obtenir un culot plein de cavités que tapissent des cristaux de bismuthine.

Il est facile de produire une matière cristalline ayant la composition de la pyrite magnétique ou pyrrhotine, en fondant dans un creuset un mélange de fleur de soufre avec la quantité favorable de limaille de fer.

Un mélange en proportion convenable de fer et de soufre donne un produit que Rammelsberg signale comme ayant les propriétés physiques de la pyrite de fer, bien qu'il soit entièrement dépourvu de toute forme cristalline[1].

La fusion d'un mélange d'argent et d'antimoine avec un excès de soufre détermine la combinaison de ces trois éléments. M. Margottet[2] a isolé de ce produit de véritable argyrythrose en le soumettant, après en avoir chassé le soufre non combiné, à des alternances fréquentes de température. Pour cela, la matière amorphe est placée dans des tubes scellés où le vide a été préalablement produit, et que l'on chauffe chaque jour dans un bain de soufre en ébullition pour le laisser refroidir chaque nuit. Après un temps suffisant, on distille et le soufre dégagé laisse voir un culot d'argent métallique recouvert de prismes hexagonaux de sulfo-antimoniure d'argent.

Par cette méthode l'auteur a obtenu également la proustite, c'est-à-dire le sulfo-arséniure d'argent très bien cristallisé.

Pour imiter le sulfo-antimoniure de plomb connu sous le nom de zinkénite, Fournet a simplement fondu un mélange de sulfure de plomb (galène) et de sulfure d'antimoine (stibine) en proportions convenables. La masse obtenue est lamelleuse, grise, métalloïde et d'une densité comprise entre 5,3 et 5,35[3].

La fusion, sous une couche de borax, de 45 parties de cuivre en tournure, 20 de pyrite de fer et 20 de soufre a procuré à M. F. de Manguy[4] un agrégat de cristaux, ayant la forme, la couleur, la densité et la composition du cuivre panaché des filons.

[1] *Berliner Akad. Bericht*, année 1862, p. 350.
[2] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.
[3] *Journal für praktische Chemie*, t. II, p. 490, 1834.
[4] *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 967, 1884.

Un mélange de 36 parties de cuivre avec 10 de fer en limaille en présence d'un notable excès de soufre et sous une couche de sel marin donne, comme l'a montré Bœking, une masse compacte et cassante, s'irisant sous l'influence de l'humidité et réunissant tous les caractères physiques et chimiques du cuivre panaché naturel.

La fusion d'un mélange de sulfure d'antimoine et de sulfure d'argent en proportion convenable a procuré à Fournet[1] une matière pulvérulente d'un rouge de rubis dont la composition est celle de l'argyrythrose.

La proustite ou sulfo-arséniure d'argent cristallise, comme l'a montré M. Margottet[2] quand, dans un tube vide d'air et scellé à la lampe on chauffe vers 440 degrés un mélange de sulfure d'arsenic en excès et de sulfure d'argent. L'auteur ajoute que les cristaux sont plus beaux si le sulfure d'arsenic a préalablement été fondu dans le soufre; dans ce cas il faut, après la combinaison réalisée, chasser par distillation les excès de soufre et de sulfure d'arsenic. C'est dans le culot obtenu et tapissant des géodes plus ou moins volumineuses que se présentent les cristaux.

M. Margottet[3] a réalisé, par voie de fusion simple, la combinaison du tellure et du plomb. En volatilisant ensuite le produit dans un courant d'azote, on l'obtient par condensation en petits cubes non modifiés ayant tous les caractères de l'altaïte, avec une forme incomparablement plus nette.

*Phosphates.* — Le procédé suivant est employé par M. L. Michel[4] pour réaliser la synthèse de la pyromorphite. On fond à une température élevée (fusion de l'or) dans un creuset de porcelaine hermétiquement fermé, un mélange très intime de 3 équivalents de phosphate tribasique et 1 équivalent de chlorure de plomb. On prend soin de mettre sur le mélange une petite couche uniforme de chlorure de plomb. La matière fondue est abandonnée à un refroidissement lent. Elle forme alors un culot dans lequel on

[1] *Annales des mines*, t. IV, p. 3, 1833.
[2] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.
[4] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 133, 1887.

observe des cavités géodiques tapissées de longs cristaux enchevêtrés.

Le même procédé s'applique à la reproduction de la mimétine et à des variétés renfermant à la fois de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique.

*Silicates.* — Quand il s'agit de la synthèse de minéraux lithoïdes, il y a fréquemment des précautions spéciales à prendre, sans lesquelles le produit n'est pas cristallin, mais vitreux.

Une observation très ancienne a montré en effet que les cristallisations dérivant de la voie sèche sont d'autant plus parfaites que le refroidissement a été plus lent.

Déjà, à la fin du siècle dernier, James Hall obtenait des roches artificielles par une espèce de recuit[1]. Il faisait fondre dans un creuset une roche basique des environs d'Edimbourg, un *whinstone*, c'est-à-dire une ophite. Cette roche, qui consiste en grands cristaux de péridot associés à des microlithes de labrador et de fer oxydulé, fournit une masse ayant, après refroidissement, exactement la même composition minéralogique. Ce fut, pour le dire en passant, le premier exemple de production artificielle d'une roche cristalline éruptive.

James Hall soumit à l'expérience des échantillons de whinstone ou trapp provenant d'une carrière située à Dean, aux environs d'Edimbourg. Le 17 janvier 1798, il chauffa, dans le four d'une fonderie de fer, un creuset de graphite rempli de fragments de cette roche, et reconnut qu'au bout d'un quart d'heure la fusion était complète. Le refroidissement rapide procura un véritable verre.

Le 27 janvier, un creuset traité comme le précédent fut retiré du reverbère et rapidement transporté devant un grand feu à l'air libre, puis entouré de charbons brûlants. Le feu entretenu plusieurs heures fut abandonné ensuite à lui-même, de telle sorte que le refroidissement fut très lent. On cassa alors le creuset et il fournit une substance différente d'un verre sous tous les rapports et ressemblant exactement, du moins à l'œil nu, au whinstone quant à sa structure. Sa cassure était rudè, pierreuse et cristalline ; et, de

[1] *Transactions of the royal Society of Edimburgh*, t. V, p. 47, 1805.

tous côtés, au travers de la masse apparaissaient des facettes brillantes. La cristallisation était encore plus visible sur les parois des cavités bulleuses.

L'auteur ayant montré ce résultat à plusieurs de ses amis, le Dr Hope émit le regret que la substance, antérieurement à sa cristallisation artificielle, n'eût pas été réduite à l'état d'un verre solide. Les adversaires des théories de Hutton suggéraient en effet l'objection que, peut-être pendant l'action de la chaleur, la texture cristalline originelle de la roche n'avait pas été complètement détruite. James Hall s'empressa de reconnaître la justesse de l'argument et il refit ses essais.

Il reprit donc le whinstone intact et le réduisit par la fusion en un verre parfait. Un creuset rempli avec des fragments de ce verre fut ensuite remis au four et fondu, ce qui, comme le remarque l'auteur, exigea une température plus forte que la première fois, puis refroidie avec une très grande lenteur. Le résultat fut une masse entièrement cristallisée et pierreuse dans toutes ses parties avec des facettes brillantes par-ci par-là et de petits cristaux pointant dans diverses cavités.

Ces résultats, si considérables au point de vue des discussions alors pendantes, furent constatés et vérifiés de différentes façons et sur diverses variétés de roches. L'auteur les étendit à toute une série de laves volcaniques provenant de ses propres excursions au Vésuve, à l'Etna et dans les îles Lipari. Il convient d'ajouter que le sujet avait un genre d'intérêt qu'on pourrait aujourd'hui méconnaître puisqu'il s'agissait de démontrer la collaboration, maintenant admise par tout le monde, d'une haute température dans le phénomène des éruptions.

James Hall cite en effet ce passage de Dolomieu[1], son propre compagnon de voyage, et qui montre comment le célèbre naturaliste envisageait la question : « Il est essentiel, dit Dolomieu, de constater par beaucoup d'exemples et d'observations quelques vérités que j'ai annoncées il y a plusieurs années, savoir que le feu des volcans ne dénature pas ordinairement les pierres qu'il a mis en état de fusion ; qu'il ne les altère pas au point de ne pouvoir les

[1] *Iles Ponces*, p. 7.

reconnaître, de ne pas distinguer quelle a pu être la base des laves, que ce feu agit différemment que le feu de nos fourneaux tel que nous l'employons dans la chimie et dans les arts, qu'il produit dans les laves une fluidité qui n'a aucun rapport avec la fluidité vitreuse que nous opérons lorsque nous traitons à grand feu les mêmes matières qui leur servent de base et lorsque nous voulons rendre aux laves elles-mêmes leur fluidité. Celui des volcans n'a point d'intensité ; il ne peut pas même vitrifier les substances les plus fusibles tels que les schorls qui se trouvent comme parties constituantes dans l'intérieur des laves; il produit la fluidité par une espèce de dissolution, par une simple dilution, qui permet aux parties de glisser les unes sur les autres et peut-être encore par le concours d'une autre matière qui sert de véhicule à la fluidité. » Le savant écossais ajoute à cette citation un passage emprunté aux *Elements of Mineralogy* de Kirwan et qui n'est pas plus légitime. Comme il le fait remarquer, l'origine de ces controverses gît tout entière dans cette opinion que la fusion des laves ne saurait produire autre chose qu'un verre; or, c'est là une supposition inexacte et James Hall accumule les expériences qui procurent avec les laves des produits de fusion parfaitement cristallisés.

Au point de vue où nous sommes placés, il est juste de faire une place aux recherches de Berthier.

Par la fusion pure et simple d'éléments chimiques en proportions convenables, ce savant expérimentateur a réussi la synthèse de diverses espèces minérales [1].

C'est ainsi qu'un mélange de 40 de silice, 50 de magnésie et 10 de protoxyde de fer lui ont donné le péridot parfaitement identique à l'olivine des roches.

En fondant ensemble 57 parties de silice, 13 de magnésie, 24 de chaux et 6 de protoxyde de fer, Berthier a de même imité parfaitement le pyroxène.

Bien plus récemment, MM. Fouqué et Michel Lévy ont tiré un très grand parti de la fusion simple, avec recuit, pour obtenir divers

[1] *Traité des essais par la voie sèche*, 1834.

minéraux soit séparés soit associés entre eux, comme ils le sont dans les roches éruptives [1].

Voici dans quels termes MM. Fouqué et Michel Lévy décrivent le mode opératoire qu'ils ont adopté [2] :

« Le fourneau Leclerc et Forquignon (fig. 2), chauffé par un chalumeau à gaz et soufflé avec une trompe Damoiseau, est d'un emploi commode ; il permet de réaliser les conditions indispensables au succès de l'expérience, c'est-à-dire d'obtenir de hautes tempé-

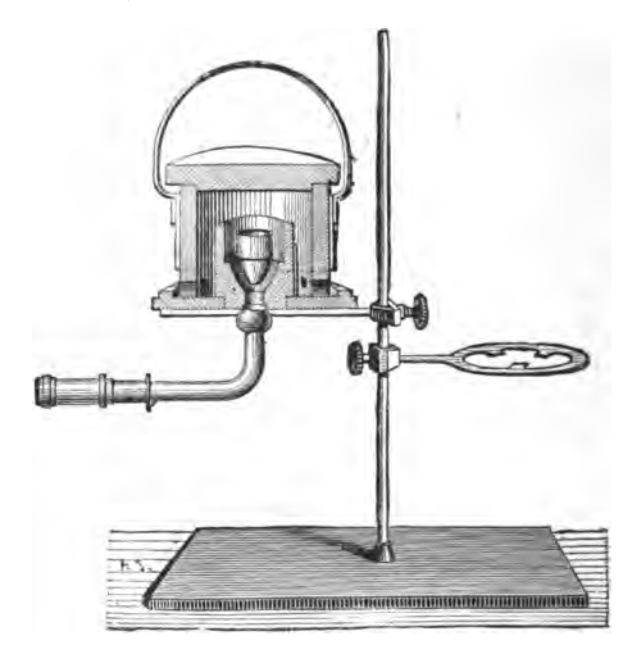


Fig. 2. — Four Leclerc et Forquignon pour chauffer les creusets avec le gaz.

ratures et surtout de maintenir à peu près fixe, aussi longtemps qu'on le veut, celle dont on a fait choix.

« Nous nous servons de creusets de platine d'environ vingt centimètres cubes de capacité. On peut les disposer de quatre façons différentes dans le fourneau : 1° le creuset est enfoncé entièrement dans le manchon intérieur de terre réfractaire, de façon que son bord supérieur affleure à la surface du manchon. On recouvre le haut

[1] *Synthèse des minéraux et des roches*. Paris, 1882.
[2] *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 47, 1882.

de la calotte extérieure de terre réfractaire, puis on lance le vent dans le chalumeau en employant la tuyère d'orifice maximum. Dans de pareilles conditions, on atteint en quelques minutes la température de fusion du platine et il faut des précautions pour empêcher le creuset de se perforer; le plus souvent on fond en partie le petit support en fil de platine circulaire qui soutient le creuset. Une pareille température est suffisante pour transformer le péridot, la leucite, l'anorthite en une masse visqueuse qui, après un refroidissement brusque, se montre complètement amorphe ; 2° le creuset occupe la même position ; mais la calotte du fourneau est enlevée et le soufflage se fait avec la tuyère à orifice moyen. Dans ces conditions, le fer et l'acier fondent aisément ; il en est de même de tous les feldspaths, sauf l'anorthite et de tous les bisilicates ; 3° le creuset est appuyé sur un triangle de platine reposant sur le bord supérieur du manchon, de manière à être à moitié enfoncé dans le fourneau. On conserve la tuyère précédente. L'acier se ramollit seulement, mais le cuivre fond très facilement; on est à la limite de fusion du labrador et de l'oligoclase; le pyroxène peut être encore complètement liquéfié ainsi que la néphéline ; 4° le creuset est appuyé sur le triangle de platine de manière à être entièrement en dehors du fourneau ; même tuyère que précédemment. Le cuivre fond encore dans ces conditions, mais difficilement.

« Dans les trois premières positions le creuset est porté au rouge blanc; dans la dernière, il n'est plus qu'au rouge vif. Il va sans dire qu'en réglant l'arrivée du vent et du gaz on a une certaine latitude pour faire varier dans chaque cas la température définitive.

« Les matières premières que nous avons employées sont les éléments chimiques ou les minéraux naturels qui entrent dans l'association que nous nous proposons d'obtenir. Les éléments chimiques que nous avons utilisés sont : la silice et l'alumine obtenues par voie de précipitation et calcinées; les carbonates de potasse, de soude et de chaux : la magnésie caustique, le sesquioxyde de fer. Les minéraux naturels qui ont été employés sont le microcline de l'Ain, l'oligoclase d'Alagnon (Cantal), le labrador du Canada, l'augite des Açores, la leucite de la Somma, le péridot d'Auvergne, le quartz de Madagascar. Dans chaque série d'expérien-

ces, nous nous sommes toujours astreints à employer au moins une fois les mélanges chimiques. Leur emploi comporte quelques précautions : il convient de les prendre secs et de les mélanger avec soin dans un mortier de porcelaine. Ces mélanges sont toujours très volumineux et la masse nécessaire pour former un culot d'environ 15 grammes dépasse de beaucoup les dimensions du creuset; il est donc nécessaire d'opérer la fusion par parties fractionnées. La décomposition du carbonate de chaux n'entraîne aucun boursouflement. Il n'en est pas de même du carbonate de soude et surtout du carbonate de potasse. Il convient alors de chauffer doucement pendant une dizaine de minutes, puis d'opérer brusquement la fusion à très haute température.

« Que l'on parte des éléments chimiques ou des minéraux naturels, en opérant avec le dispositif n° 1, on obtient par refroidissement brusque un verre isotrope, souvent bulleux, dont la couleur est variable suivant la nature du mélange fondu. L'aspect de ce verre est le même, à composition chimique égale, quels que soient les éléments employés. Dans les mélanges qui contiennent les éléments de pyroxène, de l'enstatite ou de la mélilite, il faut recourir à un refroidissement très brusque pour empêcher les minéraux de cristalliser partiellement. La néphéline cristallise aussi très aisément. Les feldspaths au contraire offrent une très grande tendance à passer lentement de l'état visqueux à l'état cristallisé. »

Il importe de bien préciser la distinction à faire entre le « recuit », selon l'expression de MM. Fouqué et Michel Lévy et la dévitrification proprement dite.

Ainsi que ces géologues le font remarquer[1], la production artificielle de la leucite par voie de fusion ignée fournit un exemple très net de recuit.

« Si l'on fond, disent-ils, le mélange constitutif de la leucite à très haute température et si on le laisse refroidir, sans le maintenir plusieurs heures à l'état visqueux, on n'obtient qu'un verre homogène. Si au contraire la matière fondue est maintenue vingt-quatre heures à une température *un peu inférieure à celle de la fusion du produit cristallisé*, quand on retire le creuset, le culot

[1] *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 22.

qu'il contient semble encore homogène ; mais une élaboration interne s'y est effectuée : tout à coup on le voit se hérisser de pustules cristallines d'où partent rapidement des arborisations cristallitiques dont on peut suivre les progrès à la loupe. Il est évident que le mot de dévitrification ne peut s'appliquer à des phénomènes de ce genre ; car il s'agit ici non d'un solide vitreux acquérant une structure cristalline, mais bien d'*une substance passant de l'état liquide à l'état solide*. Le mot de sous-fusion proposé par M. Friedel rend mieux compte de la phase que traverse le liquide, immédiatement avant la génération des formes cristallines et pendant l'élaboration des cristallites. »

Parmi les résultats obtenus par MM. Fouqué et Michel Lévy, nous signalerons surtout, à cause de leur netteté, ceux qui concernent la reproduction des andésites, des labradorites, des néphélinites, des leucitites et les ophites[1].

Les andésites se produisent aisément par la fusion, suivie d'un recuit de trois jours, d'un mélange de quatre parties d'oligoclase avec une partie d'augite. D'après les descriptions des auteurs, les microlithes d'oligoclase ont en moyenne $0^{mm},25$ de longueur sur $0^{mm},015$ d'épaisseur ; ils sont maclés suivant la loi de l'albite ; leur groupement se fait en faisceaux parallèles et parfois radiés.

L'augite est en microlithes jaune pâle, d'environ $0^{mm},06$ de longueur sur $0^{mm},02$ de largeur. Ils sont distribués sans ordre au milieu des microlithes de feldspath ; cependant le sens de l'allongement est le même pour les deux minéraux. Quelques octaèdres de fer oxydulé se développent aux dépens du fer du pyroxène employé.

Pour obtenir une labradorite, les auteurs ont fait fondre un mélange de trois parties de labrador et une partie d'augite ; le verre a été soumis au recuit pendant trois jours. Les microlithes de labrador ont $0^{mm},25$ sur $0^{mm},025$ ; ils sont un peu plus larges que ceux d'oligoclase et les macles, suivant la loi de l'albite, y sont plus marquées et plus nombreuses.

Les microlithes d'augite jaune brunâtre sont plus raccourcis que dans l'andésite artificielle ; leurs dimensions moyennes sont

[1] *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 60 et suiv.

$0^{mm},030$ sur $0^{mm},025$. Ils possèdent les clivages et les cassures transversales des microlithes naturels dans les roches similaires. Le fer oxydulé, assez abondant, est en octaèdres de $0^{mm},01$ de diamètre.

Il convient de donner quelques détails sur la synthèse très remarquable du basalte labradorique obtenue par MM. Fouqué et Michel Lévy dans des conditions particulièrement nettes. Les auteurs ont divisé l'opération en deux temps. La matière employée est un verre noir parfaitement homogène, constitué de manière à présenter en bloc la composition moyenne d'un basalte riche en olivine (6 d'olivine, 2 d'augite, 2 de labrador). « Dans le premier temps qui a duré quarante-huit heures, disent-ils, nous avons maintenu le creuset de platine, contenant le verre en question, au rouge blanc, c'est-à-dire au-dessus de la température de fusion du pyroxène et du labrador, suivant le mode opératoire n° 2 à flamme modérée. Après avoir prélevé une prise d'essais, nous avons, dans un second temps, maintenu le culot au rouge cerise pendant quarante-huit heures suivant le mode opératoire n°4.

« La première phase de l'opération a fourni de nombreux cristaux de péridot englobés dans un magma vitreux jaunâtre. Vus en plaques minces dans la lumière naturelle, les cristaux incolores possèdent l'apparence chagrinée et les formes habituelles de l'olivine ; ils sont allongés suivant l'arête $p\ g^1$ et présentent les pointements $g^3$, $a^1$ et parfois $h^1$. Ils ont en moyenne $0^{mm},5$ de longueur, et $0^{mm},2$ de largeur. Les clivages $h^1$ et $g^1$ sont très marqués comme d'ailleurs dans les échantillons les mieux cristallisés et les plus intacts des basaltes naturels.

« Entre les nicols croisés, en lumière parallèle, ils présentent les colorations très vives pour l'épaisseur habituelle des plaques ($0^{mm},01$), et leurs sections symétriques s'éteignent parallèlement à leur longueur. En lumière convergente, ils offrent les figures des cristaux à deux axes et le plan des axes optiques est perpendiculaire au sens de l'allongement, c'est-à-dire parallèle à $h^1$. Ils sont facilement attaquables aux acides.

« En même temps que le péridot, il y a eu cristallisation d'octaèdres de fer oxydulé et de picotite, d'un diamètre moyen de $0^{mm},02$.

« La seconde phase de l'opération a produit de nombreux mi-

crolithes de labrador ($0^{mm},15$ sur $0^{mm},03$) allongés suivant l'arête $p\ g^1$, macles, suivant la loi de l'albite, présentant des extinctions dont la valeur maxima atteint 30 degrés, et qui sont associées à des microlithes raccourcis d'augite ($0^{mm},05$ sur $0^{mm},025$) et de fer oxydulé avec picotite ($0^{mm},005$). Il reste en outre un peu de matière amorphe.

« Nous remarquerons que le péridot présente par place des formes naissantes qui peuvent expliquer quelques-unes des particularités des cristaux naturels et notamment les inclusions vitreuses qu'on y observe. Il se montre parfois en cristaux réduits à leur partie périphérique ou encore en agglomérations synthétiques, composées de petits cristaux offrant tous la même orientation et préparant l'individualisation d'un grand cristal unique.

« Le fer oxydulé s'est produit pendant les deux phases de l'opération : ce n'est donc pas à la température de fusibilité qu'il faut rapporter sa cristallisation, mais à un rapprochement de ses éléments chimiques favorisés par le départ des autres silicates cristallisés. Il est ici associé à des octaèdres de picotite transparents et d'un brun foncé.

« En résumé, nous avons produit, en culot d'environ 14 grammes, un basalte artificiel, identique, à tous les points de vue, avec certains basaltes naturels et en particulier avec celui des plateaux de l'Auvergne. Il est vrai que notre produit ne contient pas d'eau mais les recherches microscopiques ont montré que celle des basaltes naturels est liée à l'existence d'altération secondaire, dont le péridot est principalement l'objet. Notre expérience résout donc définitivement la question de l'origine des basaltes ; ce sont des roches de formation purement ignée. »

Une association de néphéline et d'augite, tout à fait pareille à celle qui constitue les néphélinites de la nature, est résultée de la fusion, avec recuit de deux jours, d'un mélange de trois parties de néphéline et de 1,3 d'augite. La néphéline en prismes hexagonaux raccourcis ($0^{mm},02$) polarise faiblement et se montre entourée de petits cristaux assez allongés d'augite jaune verdâtre ($0^{mm},01$ sur $0^{mm},004$). Il y a en outre quelques microlithes de pyroxène de plus grande taille. « La consolidation de ce minéral est nettement postérieure à celle de la néphéline. »

Un mélange de neuf parties de leucite et de une d'augite a donné à MM. Fouqué et Michel Lévy une leucite tout à fait pareille aux amphigénites naturelles. Après fusion et recuit de trois jours, il s'est produit un culot formé de cristaux d'amphigène entourés d'une couronne de cristaux d'augite et de fer oxydulé. Le plus souvent, le pyroxène est en microlithes allongés tangentiellement ; quelques-uns cependant sont implantés radialement.

Enfin, les expériences de MM. Fouqué et Michel Lévy les conduisent à admettre que les ophites ont la même origine que les roches volcaniques. « On sait, disent-ils[1], que ces roches sont caractérisées par le développement de microlithes de feldspath triclinique, moulés et souvent englobés par des plages étendues de pyroxène. Les microlithes d'augite des roches trachytoïdes semblent avoir eu, dans les ophites, le temps de s'agglomérer après la consolidation du feldspath pour constituer de grands cristaux. L'apparence de ces cristaux d'augite est donc celle des grands cristaux de première consolidation des roches trachydoïdes, bien qu'ils soient les analogues des microlithes du second temps de consolidation.

« Il s'agissait de faire cristalliser le feldspath antérieurement à l'augite et, en outre, de donner à ce dernier minéral le temps de se disposer en cristaux de grande taille. L'expérience est difficile avec le labrador et l'oligoclase, à cause des limites trop restreintes dans lesquelles on doit maintenir la température pour obtenir la cristallisation du fedspath, l'augite étant encore fluide.

« Mais avec un mélange d'anorthite et d'augite, toute difficulté disparaît. Nous avons opéré une première fois avec une partie d'anorthite et deux d'augite. Une seconde fois avec parties égales. Un premier recuit, qui dure quatre jours avec le dispositif n° 2, amène la cristallisation de l'anorthite ; un second recuit de quatre jours avec les dispositifs n$^{os}$ 3 ou 4, donne à l'augite la structure cherchée.

« Le dispositif n° 3 produit la structure ophitique dans toute la masse ; avec le dispositif n° 4 on ne l'obtient que dans les parties les plus fortement chauffées ; mais cette seconde façon d'opérer donne des produits intéressants en ce qu'ils montrent, dans une

[1] *Loc. cit.*, p. 73.

même plaque, les passages de la structure microlithique à la structure ophitique.

« Les microlithes d'anorthite sont en général dix fois plus longs que larges ; la longueur moyenne est de $0^{mm},400$ ; ils sont maclés suivant la loi de l'albite et parfois suivant celle de Baveno. L'augite en grandes plaques a un diamètre moyen de $0^{mm},750$. Ces deux minéraux contiennent des octaèdres de picotite et de fer oxydulé d'environ $0^{mm},015$. »

Une tentative infructueuse de M. Bourgeois pour obtenir la wernérite calcique, connue sous le nom de méionite, a procuré à cet expérimentateur la cristallisation de l'anorthite à une température relativement peu élevée. Le mélange soumis à la fusion consistait en 6 équivalents de chaux, 4 d'alumine et 9 de silice.

Avec 3 équivalents de chaux, 2 de silice et 1 d'alumine, M. Bourgeois a, par le même procédé, reproduit la gehlénite avec toutes ses propriétés [1].

L'auteur a reconnu, au cours des mêmes recherches, qu'on ne peut reproduire par voie de fusion la mélilite purement calcique ou purement magnésienne et que si la soude n'est pas absolument indispensable à la synthèse de ce minéral, elle la facilite beaucoup.

Dans le but d'obtenir la reproduction de la wollastonite, M. L. Bourgeois [2] a soumis à la fusion un mélange de silice et de chaux à équivalents égaux. Une température très élevée est nécessaire pour déterminer la combinaison et avec le dispositif n° 1 de MM. Fouqué et Michel Lévy, on obtient un verre incolore parfaitement limpide qui, soumis au recuit, donne naissance à la cristallisation en masse. « Si, dit l'auteur, on réchauffe progressivement le culot vitreux, de manière que la température approche du point de fusion on voit apparaître sur les parois du creuset une houppe de fibres radiées qui envahissent la masse jusqu'au centre, absolument comme dans la prise en masse de certaines dissolutions sursaturées.

Ces cristaux rudimentaires se développent avec un énorme dégagement de chaleur ; on les voit au moment de leur formation se

[1] *Thèse sur la reproduction par voie ignée d'un certain nombre d'espèces minérales*, p. 16, 1883.

[2] Thèse, p. 7, 1883.

détacher en rouge blanc éblouissant sur le fond rouge cerise du creuset. La solidification de la masse s'accompagne d'une dilatation assez considérable pour que dans plusieurs expériences on ait vu un champignon se former au milieu du creuset et même parfois celui-ci se fendre sous l'effort auquel il était soumis. « Si on prolonge cette dévitrification pendant deux jours, dit l'auteur, la masse présente à l'œil nu une substance franchement cristalline; on aperçoit déjà nettement des aiguilles de 2 à 3 millimètres de longueur et d'un dixième de millimètre environ de large. »

Toutefois l'étude optique de ce produit a fait voir à M. Bourgeois qu'il s'agit non pas de la wollastonite proprement dite, mais d'un état dimorphique de ce minéral, les axes optiques étant beaucoup plus rapprochés et coordonnés autour de la direction d'allongement $ph^1$ au lieu d'être compris dans le plan de symétrie $g^1$.

La fusion suivie d'un recuit a procuré à M. Bourgeois la reproduction artificielle de la tephroïte ou orthosilicate de manganèse, ou de rhodonite ou bisilicate de la même base et de la hausmannite ou oxyde salin de manganèse. Il est intéressant de remarquer, comme le fait l'auteur, que ces deux derniers minéraux peuvent, en certains cas, résulter directement de l'oxydation du premier :

$$3\underbrace{(2\,MnO, SiO^2)}_{\text{Téphroïte.}} + O = 3\underbrace{(MnO, SiO^2)}_{\text{Rhodonite.}} + \underbrace{Mn^3O^4}_{\text{Hausmannite.}}$$

C'est ce qu'a démontré nettement une expérience.

Les expériences par lesquelles M. Doelter a tenté la synthèse de la néphéline [1] le conduisent à quelques conclusions intéressantes. Il constate que le mélange $Na^2\,Al^2\,Si^2\,O^8$ donne un produit de fusion complètement cristallin, se composant tantôt de cristaux ou de grains, tantôt d'agrégats cristallins. La portion fondue correspond entièrement à la portion non fondue ainsi qu'à la composition d'un grand nombre de néphélines naturelles.

La synthèse de la spessartine a été obtenue par fusion, par M. Gorgeu [2] en fondant de l'argile blanche mélangée de 15 fois son poids de chlorure de manganèse dans un courant de vapeur d'eau.

Le grenat produit est mélangé à de la téphroïte et à de la rhodonite;

[1] *Zeitchschrift für Krystallographie and Mineralogie*, t. IX, p. 321, 1884.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. VI, p. 283, 1883

il est en cristaux trapèzoédriques d'un jaune clair donnant à l'analyse des nombres très voisins de ceux qui satisfont à la théorie.

## § II. — INTERVENTION D'UN MINÉRALISATEUR

Les minéralisateurs se montrent spécialement efficaces dans la série de synthèses groupées dans le présent chapitre. Qu'ils soient liquides ou qu'ils soient gazeux, ils interviennent toujours pour donner aux corps réagissants une plus grande mobilité que la fusion seule et souvent pour les faire entrer dans des combinaisons transitoires, qui sont comme des échelons vers les produits désirés.

En tête des méthodes de cette catégorie doit figurer celle dont on doit la conception et l'application à Ebelmen.

*Borates.* — Selon les propres expressions de Chevreul[1] : « La lecture du mémoire où Ebelmen annonçait à l'Académie des sciences qu'il venait de former de toutes pièces un grand nombre d'espèces de minéraux qui jusque-là n'avaient été trouvées que dans la nature fut un événement pour les savants aussi bien que pour les gens du monde. Déjà Mitscherlich était parvenu à isoler de quelques produits de verreries ou de scories de foyers métallurgiques des composés identiques à ceux du règne minéral. Berthier avait obtenu certains borates et silicates cristallisés en exposant au feu des mélanges susceptibles de donner des cristallisations par refroidissement ; enfin on connaissait des composés analogues aux minéraux formés par sublimation.

« Les produits qu'Ebelmen mit sous les yeux de l'Académie étaient le résultat, non d'un hasard heureux, mais d'un procédé général, ou, pour parler plus exactement, d'une méthode mûrement réfléchie sans précédent et dont lui-même montra l'extrême fécondité dans les trois mémoires où il rendit compte de ses beaux travaux : je dis *méthode* parce qu'Ebelmen ne se borna point à un seul procédé, il en imagina plusieurs, mais tous ayant pour objet de donner à des corps exposés à une haute température un

[1] *Recueil des travaux scientifiques de M. Ebelmen*, t. III, p. 52, 1861.

fait cette remarque qui mérite d'être reproduite : « Je ferai remarquer, dit-il, que toutes mes expériences ont été faites dans le four à porcelaine, appareil dont on élève la température jusqu'au blanc naissant, en arrêtant le feu au moment précis où la température a atteint une certaine limite. L'évaporation de l'acide borique ne peut guère avoir lieu que pendant les cinq ou six dernières heures de la cuisson; aussi n'ai-je pu opérer dans toutes mes expériences que sur quelques grammes de mélange. Il y a lieu de penser qu'en employant une masse plus considérable et en effectuant l'évaporation du dissolvant dans un appareil entretenu pendant longtemps à une haute température, comme les fours à réchauffer le fer par exemple, on arriverait à produire des cristaux plus volumineux : cette prévision est conforme à toutes les analogies. L'expérience sera facile et peu dispendieuse; mais l'occasion de l'exécuter ne s'est pas présentée jusqu'à présent pour moi et les résultats, quels qu'ils soient, n'ajouteraient rien à l'intérêt théorique qui peut s'attacher à ce travail. »

Les proportions qu'Ebelmen a employées le plus souvent pour obtenir le spinelle rose sont les suivantes :

| | |
|---|---|
| Alumine préparée par la calcination de l'alun ammoniacal | 6.00 |
| Magnésie provenant de la calcination du nitrate | 3.00[1] |
| Acide borique fondu | 6.00 |
| Oxyde de chrome vert | 0.10 à 0.15 |

Après la cuisson, la matière forme généralement une couche rosée présentant un bourrelet sur les bords. On distingue des facettes triangulaires équilatérales sur toute la surface de ce gâteau; mais si on détache le produit de la feuille de platine à laquelle il adhère on trouve généralement dans les géodes des cristaux roses très nets et très brillants dont on reconnaît aisément la forme avec la loupe. Ce sont des octaèdres réguliers tronqués sur les douze arêtes, l'octaèdre émarginé de Haüy. La masse raye le quartz avec une grande facilité[2].

On trouve ordinairement au centre du gâteau et au-dessous de

[1] Cette proportion de magnésie, surabondante par rapport à la formule du spinelle, est favorable au succès de l'expérience.

[2] Ebelmen a fait une étude chimique complète de son produit et démontré son identité avec le spinelle de la nature.

la croûte cristalline rose qui en forme la surface extérieure une certaine épaisseur d'une matière d'un gris verdâtre un peu bulbeuse et sans trace de cristaux.

Cette matière est entourée de tous côtés par une enveloppe cristalline rose ; elle se dissout en entier dans les acides. C'est du borate d'alumine et de magnésie dont l'acide borique n'a pu être séparé en raison de la faible durée de l'évaporation qui est limitée par le temps de la cuisson de la porcelaine. Si l'on repasse la matière une seconde fois au feu, on ne trouve plus d'ordinaire de matière grise au centre du gâteau : tout s'est changé en une matière rose avec géodes tapissées de cristaux.

Par la substitution de l'oxyde de cobalt à l'oxyde de chrome dans la préparation précédente, Ebelmen a obtenu des spinelles bleus remarquables par le volume relativement grand des cristaux qui peuvent dépasser un millimètre de côté. Ce sont des octaèdres réguliers légèrement tronqués sur les arêtes et engagés au milieu d'une pâte rosée qui joue le rôle d'eau-mère.

L'addition du peroxyde de fer à la place des métaux précédents donne une masse noire à surface cristalline qui présente sur les bords et dans les cavités, des cristaux octaédriques dont on reconnaît la forme avec la loupe. Au-dessous de la couche cristalline on trouve, comme précédemment, une substance d'apparence pierreuse un peu bulleuse, mais sans cristaux : c'est le borate d'alumine, de magnésie et de fer dont l'acide n'est pas volatilisé.

Un mélange formé de

| | |
|---|---|
| Alumine . . . . . . . . . . | 6.00 |
| Magnésie . . . . . . . . . . | 2.50 |
| Carbonate de chaux. . . . . | 1.00 |
| Acide borique fondu. . . . . | 6.00 |

a donné une masse blanche d'aspect pierreux au centre, mais présentant sur les bords plusieurs cavités géodiques dans lesquelles on distingue, même à l'œil nu, des cristaux octaédriques réguliers parfaitement diaphanes et incolores. Ces cristaux rayent facilement le quartz. Ils ressemblent tout à fait, à la couleur près, aux produits des expériences précédentes.

Ebelmen a recommencé cette série d'expériences dans des fours continus à température un peu inférieure à ceux de Sèvres, mais

dans des conditions où on pouvait opérer sur des poids relativement considérables de substances.

Dans un essai, on agit sur 500 grammes de mélange d'alumine, de magnésie, de chromate de potasse et d'acide borique, et la capsule est restée dans le four pendant huit jours consécutifs.

Les cristaux de spinelle qui ont été obtenus ainsi sont parfaitement reconnaissables à l'œil nu. Ils sont sous la forme d'octaèdres tronqués sur les douze arêtes; quelques-uns ont jusqu'à 3 ou 4 millimètres de côté. Ceux qui se sont formés les premiers sur le fond de la capsule sont très fortement colorés ; les derniers obtenus, qui sont les plus volumineux, ne présentent plus qu'une légère teinte rosée ; quelques-uns même sont complètement incolores, ce qui prouve que la matière colorante, l'oxyde de chrome, s'est concentrée dans les premiers produits de la cristallisation. Ils sont généralement transparents et leurs faces possèdent un grand éclat.

En utilisant les conditions fournies par les fours à feu continus, Ebelmen a produit la gahnite ou aluminate de zinc avec un mélange formé de

| | |
|---|---|
| Alumine . . . . . . . . . . | 25.00 |
| Oxyde de zinc. . . . . . . . | 30.00 |
| Acide borique fondu. . . . . | 35.00 |
| Bichromate de potasse . . . | 1.00 |

La capsule est restée dans le moufle pendant cinq jours et une partie de la matière était encore liquide au bout de ce temps. On a mis la capsule de platine en digestion dans l'acide chlorhydrique faible pour dissoudre les borates en excès. Au bout de quelques jours on a vu apparaître des cristaux transparents d'une magnifique couleur de rubis qui présentent comme le spinelle magnésien la forme de l'octaède émarginé. Leur forme est parfaitement déterminable à l'œil nu; quelques-uns ont de deux à trois millimètres de côté.

Une des plus remarquables synthèses d'Ebelmen et qui a servi de point de départ à de nombreuses expériences, concerne le cymophane ou aluminate de glucine. L'auteur a opéré d'abord sur un mélange formé de

| | |
|---|---|
| Alumine un peu ferrugineuse | 6.00 |
| Glucine. . . . . . . . . . . | 1.62 |
| Acide borique fondu . . . . | 5.00 |

Après la cuisson, toute la surface de la matière est rude au toucher; elle est couverte d'aspérités cristallines. En la détachant de la feuille de platine sur laquelle elle repose on trouve dans la masse beaucoup de cavités tapissées de cristaux. Le centre du gâteau a seul gardé l'aspect pierreux.

La matière possède la dureté de la cymophane; elle raye fortement le quartz et très nettement la topaze. Elle est tout à fait infusible au chalumeau. En concassant la partie cristalline qui forme plus des trois quarts de la masse, Ebelmen a isolé les cristaux qui ont été débarrassés de toute trace de gangue par le traitement répété plusieurs fois à l'acide sulfurique concentré et chaud. Ce qui reste après cette opération est une poudre cristalline d'un grand éclat qui, examinée au microscope, sous un grossissement de quarante à quarante-cinq fois, présente des cristaux bien diaphanes et d'une grande netteté, présentant exactement la forme de certains cristaux de cymophane naturelle du Brésil. On y reconnaît très nettement la base *p* du prisme et les modifications $a'$, $b^1/_2$, $e^1/_2$, qui forment une bordure à huit faces autour de la base *p*. Ebelmen n'a pu apercevoir les faces du prisme *m*, mais il a observé les faces verticales *g* sur quelques cristaux, qui sont d'ailleurs en général fort aplatis et où se rencontrent des traces de clivage parallèle à la base.

Plus tard, l'auteur a modifié la nature du mélange des matières à fondre en y introduisant une certaine proportion d'une base qui ne se combinât pas à l'alumine et formât avec l'acide borique un borate fusible à la chaleur blanche. Dans ce but il fit usage de chaux. Le mélange à fondre fut composé dans les proportions suivantes :

| | |
|---|---|
| Alumine . . . . . . . . . . . | 12.00 |
| Glucine. . . . . . . . . . . . | 3.50 |
| Carbonate de chaux. . . . . | 10.00 |
| Acide borique fondu. . . . . | 14.00 |

Les matières ont été placées dans une capsule de platine et introduites dans le moufle du four; elles y sont restées pendant sept jours consécutifs. Le produit, mis en digestion dans l'acide nitrique, s'est désagrégé et il s'en est séparé deux espèces de cristaux, les uns en fibres soyeuses très allongées paraissent identiques à l'alumine boratée; les autres, un peu plus volu-

mineux, sont de la cymophane dans un état parfait de pureté.

Ces cristaux, dont quelques-uns ont 5 ou 6 millimètres de longueur, sont transparents et présentent une légère teinte verdâtre; ils rayent aisément la topaze. Leur densité a été trouvée égale à 3,759 à 12 degrés et l'examen des formes identifie complètement les cristaux obtenus avec la cymophane naturelle. Ils sont simples ou groupés. Les cristaux simples présentent, comme les cristaux naturels, le prisme à six faces très allongé suivant la la face $g^1$, les deux faces $m$ $m$ du prisme primitif et les modifications $e^1/_2$ à l'intersection de la face $g$ avec la base : tous les angles coïncident avec ceux que M. Des Cloizeaux a obtenus sur les échantillons provenant du Brésil. Les cristaux groupés présentent généralement la mâcle en forme de cœur qui est si fréquente parmi les échantillons naturels. On sait que dans cette macle les deux faces verticales $g_1$ $g'^1$ des deux cristaux adjacents sont inclinées l'une sur l'autre de 60° 9'. Ces macles sont celles qu'on observe sur les cristaux du Brésil et de Haddam. On trouve aussi, dans les cristaux artificiels, des macles formées de trois cristaux groupés sous l'angle de 60 degrés et qui sont analogues aux macles que présentent les cristaux de l'Oural.

Pour obtenir l'aluminate de manganèse, qui n'a d'ailleurs pas encore été signalé parmi les spinelles de la nature, Ebelmen a opéré sur un mélange de

| | |
|---|---|
| Alumine . . . . . . . . . . | 3.30 |
| Protoxyde de manganèse . . | 2.27 |
| Acide borique fondu . . . . | 2.25 |

Après la cuisson la matière produite était noire et brillante et présentait, dans les cavités, de larges lames brunes et transparentes, quand elles sont très minces. Ces lames cristallisées appartiennent au système cubique et on y aperçoit en plusieurs points des triangles équilatéraux, et toutes les stries qu'on observe sur les lames se croisent sous des angles de 60 et de 120 degrés La partie lamelleuse raie fortement le quartz.

Ebelmen a obtenu l'aluminate de fer ou hercinite en mêlant ensemble

| | |
|---|---|
| Alumine . . . . . . . . . . | 3.30 |
| Peroxyde de fer. . . . . . . | 2.57 |
| Acide borique fondu. . . . . | 2.50 |

Après le refroidissement, la surface de la matière était à peu près entièrement recouverte de lames entre-croisées d'un brun clair, transparentes ou du moins fortement translucides, qui présentent aussi des indications nettes de triangles équilatéraux. Ces lamelles ressemblent beaucoup à celles de l'aluminate de manganèse; comme elles, elles rayent fortement le quartz.

A l'aide d'un mélange renfermant

| | |
|---|---|
| Alumine . . . . . . . . . . | 3.30 |
| Oxyde de cobalt. . . . . . . | 2.40 |
| Acide borique fondu. . . . . | 2.25 |

l'auteur a produit des octaèdres d'un bleu noir rayant difficilement le quartz et qui constituent également un spinelle, mais non existant dans la nature. Les aluminates de chaux et de baryte ont été obtenus sans plus de difficulté.

La méthode s'est admirablement prêtée à la synthèse des chromites, tels que ceux de manganèse, de magnésie et de zinc et tout spécialement le fer chromé. Les expériences ont fourni la preuve la plus décisive à l'interprétation qu'Abich donnait de ses analyses des variétés naturelles de ce minéral en le rattachant au groupe des spinelles, malgré la présence simultanée de l'alumine et de la magnésie avec les deux éléments essentiels, sesquioxyde de chrome et protoxyde de fer.

En effet, Ebelmen a préparé du fer chromé ne renfermant ni alumine ni magnésie et présentant néanmoins tous les caractères extérieurs des combinaisons dans lesquelles existent les bases réunies ou isolées. Voici les données des expériences. On a mélangé :

| | N° 1 | N° 2 | N° 3 |
|---|---|---|---|
| Oxyde vert de chrome . . . . | 7.50 | 5.00 | 5.00 |
| Alumine. . . . . . . . . . . | 1.60 | » | » |
| Peroxyde de fer . . . . . . . | 3.00 | 2.50 | 3.00 |
| Magnésie . . . . . . . . . . | 1.10 | 0.55 | » |
| Acide borique . . . . . . . . | 8.00 | 6.00 | 8.00 |
| Acide tartrique[1]. . . . . . . | 1.50 | 1.00 | 1.00 |

Ces trois mélanges ont été placés sur des feuilles de platine et exposés à la plus forte chaleur des fours à porcelaine.

Le numéro 1 a donné une masse noire à surface inégale et rem-

[1] L'acide tartrique est employé comme réducteur du peroxyde de fer.

plie de cavités. Toute la surface présente une multitude de points brillants qu'on reconnaît aisément au microscope pour des octaèdres réguliers sans aucune modification. Leur dureté est à peu près la même que celle du quartz; ils le rayent, mais difficilement. La matière renferme quelques grains attirables au barreau aimanté; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique et l'eau régale l'attaque à peine. La liqueur ne contient qu'un peu de fer, d'alumine et de magnésie sans chrome. En traitant à plusieurs reprises par l'acide sulfurique mêlé d'acide fluorhydrique et chauffant pour volatiliser l'excès d'acide, puis reprenant par l'eau bouillante, on dissout à la fois du chrome, du fer, de l'alumine et de la magnésie; le résidu est noir, cristallin et ne se distingue pas à l'aspect de la matière non attaquée; il ne renferme plus de grains attirables au barreau aimanté. Du reste, l'attaque par l'acide sulfurique est extrêmement lente; le fer chromé naturel soumis à l'action des acides, se comporte de la même manière. La densité de la matière était de 4,79 et de 4,64 après purification.

Le mélange numéro 2 a donné une matière d'aspect tout à fait semblable au précédent : elle paraît entièrement formée de petits cristaux noirs brillants qu'on reconnaît au microscope comme des octaèdres réguliers. L'acide chlorhydrique ne les dissout pas; l'acide sulfurique concentré les attaque, mais très faiblement. Leur poussière est noire et non attirable à l'aimant. Les réactions au chalumeau sont celles du fer chromé.

Le mélange numéro 3 qui ne renferme que de l'oxyde de chrome de l'oxyde de fer et de l'acide borique a donné après la cuisson une matière noire cristalline friable non attirable à l'aimant. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique n'enlève que des traces d'oxyde de fer. Au microscope on reconnaît que la substance est entièrement composée de cristaux octaèdres; mais ils sont tellement petits qu'on a peine à distinguer nettement leur forme avec un grossissement de 40 à 45 diamètres. La densité était de 4,97.

La franklinite ou ferrite de zinc a été produite par Ebelmen, à l'aide d'un mélange formé de

| | |
|---|---|
| Peroxyde de fer . . . . . . | 15.00 |
| Oxyde de zinc . . . . . . . | 30.00 |
| Acide borique fondu . . . . | 30.00 |

La capsule a été placée dans la partie la plus chaude du moufle et y est restée pendant quatre jours. Le produit présentait encore une complète liquidité; il s'est solidifié en une masse noire et opaque. Mise en digestion dans l'acide chlorhydrique étendu et froid pendant plusieurs jours, la matière a fourni un sable cristallin dont chaque grain est un petit octaèdre noir très brillant, sans modification ou légèrement tronqué sur les angles. Cette substance, dont la composition est exactement celle de la franklinite, n'est que faiblement magnétique; elle raye le feldspath, mais avec difficulté; sa poussière est d'un brun foncé et sa densité égale 5,132.

Pour obtenir la cristallisation de l'émeraude, Ebelmen a fondu sur une feuille de platine soit l'un, soit l'autre des deux mélanges suivants :

| | N° 1 | N° 2 |
|---|---|---|
| Emeraude porphyrisée. . . . . | 2.27 | 5.00 |
| Acide borique fondu. . . . . . | 1.25 | 2.00 |
| Oxyde de chlorure. . . . . . . | » | 0.05 |

Le premier mélange a donné une masse pierreuse bien fondue dont la surface supérieure présentait un très grand nombre de petits hexagones réguliers. Le centre seul du morceau ne présentait pas à la surface cette texture cristalline.

Le second mélange a fourni une masse d'un beau vert boursouflé et présentant dans les cavités des apparences de cristaux semblables à celles qu'on observe à la surface de l'essai numéro 1. Les hexagones réguliers sont parfaitement reconnaissables au microscope et même à l'aide d'une forte loupe.

Ebelmen a obtenu le péridot en passant au four à porcelaine un mélange composé de

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 2.00 |
| Magnésie . . . . . . . . . . | 2.50 |
| Peroxyde de fer. . . . . . . | 0.30 |
| Acide borique fondu. . . . . | 4.00 |
| Acide tartrique. . . . . . . | 0.30 |

Après la cuisson, on a trouvé au centre de la feuille de platine une masse de cristaux transparents et d'un jaune verdâtre groupés les uns à côté des autres en un seul faisceau. Ces cristaux ont la forme de longs prismes à six faces dont la base est remplacée par un biseau. Ils rayent le verre, mais non le quartz; leur pous-

sière s'attaque aisément par l'acide chlorhydrique avec dépôt de silice; ils sont complètement infusibles au chalumeau.

En employant le mélange plus simple de

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 4.50 |
| Magnésie . . . . . . . . . . | 6.15 |
| Acide borique. . . . . . . . | 6.00 |

le résultat a consisté en cristaux parfaitement nets de plusieurs millimètres de longueur. Ils sont toujours un peu jaunes, et tout à fait transparents; leur forme est celle d'un octaèdre à base rectangulaire profondément tronquée à ses deux sommets, et donnant au goniomètre les mêmes mesures que les cristaux naturels.

Le pyroxème magnésien a été obtenu par Ebelmen par la fusion au four à porcelaine d'un mélange de

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 9.00 |
| Magnésie. . . . . . . . . | 6.15 |
| Acide borique. . . . . . . . | 6.00 |

Le produit est en cristaux de plusieurs centimètres de longueur, opaques, d'un beau blanc et doués d'un éclat nacré. On les isole en traitant la matière successivement par l'acide chlorhydrique et la potasse. Leurs caractères cristallographiques sont exactement ceux du pyroxène; la densité est égale à 3,161.

*Carbonates alcalins.* — Après avoir, comme on vient de le voir, montré le parti que peut tirer la synthèse minéralogique de l'emploi des dissolvants volatils acides : acide borique, borax, acide phosphorique et phosphates, Ebelmen nous a appris que des résultats analogues peuvent être fournis par des dissolvants également volatils, mais alcalins : alcalis et carbonates alcalins. On sait que ces corps présentent aussi cette double propriété d'être liquides à des températures qu'on obtient aisément dans nos fourneaux et de se volatiliser en entier dans des vases ouverts sous l'action prolongée d'une chaleur convenablement élevée.

Dans cette direction, toutes les expériences de l'auteur ont consisté à dissoudre les éléments du corps qu'il s'agissait de faire cristalliser dans un silicate chargé d'un grand excès d'alcali et à soumettre le tout à l'action d'une haute température, soit dans la

porcelaine, soit dans le four à chauffage continu. L'excès d'alcali se volatilisait et des cristaux se formaient au sein de la masse vitreuse bien liquide; la présence de la silice était nécessaire pour donner au fondant une certaine fixité et pour constituer un silicate fusible au milieu duquel les cristaux pussent se constituer avec toute la netteté désirable.

Par cette méthode, Ebelmen a réalisé la synthèse du péridot blanc, du rutile et de la pérowskite. En outre, la glucine a été obtenue en cristaux mesurables.

Le péridot est résulté de la fusion d'un mélange de

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 18.00 |
| Magnésie calcinée. . . . . . | 12.40 |
| Carbonate de potasse . . . . | 40.00 |

La matière était bulleuse, opaque et mal fondue; elle était fortement déliquescente à l'air humide. Placée sur une capsule de platine un peu profonde, elle a été exposée dans des moufles du four continu pendant cinq jours consécutifs. La capsule était remplie, après l'expérience, d'une matière vitreuse transparente, au fond de laquelle on distinguait nettement des cristaux allongés et diaphanes.

Ceux-ci s'isolent aisément de la masse vitreuse par l'action des acides étendus et froids, qui attaquent le verre avec formation de silice gélatineuse. On enlève la silice par la potasse liquide et l'on obtient des cristaux isolés incolores et transparents dont l'auteur a pu déterminer les angles et qui sont identiques à ceux du péridot naturel. La même ressemblance se retrouve pour la densité qui a été trouvée de 3,237.

Pour la perowskite, Ebelmen a opéré sur un mélange composé de

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 10.00 |
| Oxyde de titane. . . . . . . | 10.00 |
| Chaux caustique . . . . . . | 7.50 |
| Carbonate de potasse . . . . | 30.00 |

Après l'expérience, la capsule renfermait des petits cristaux jaunes et transparents noyés dans une masse vitreuse. Les acides faibles et la potasse ont facilement isolé ces cristaux, qui sont des cubes légèrement tronqués sur leurs douze arêtes. Leur densité est

égale à 4,10. Leur composition, où n'intervient pas trace de silice, est celle de la pérowskite ou titanate de chaux.

Enfin, en ce qui concerne le rutile, le mélange fut formé de

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 5.00 |
| Oxyde de titane. . . . . . . | 5.00 |
| Peroxyde de fer. . . . . . . | 5.00 |
| Carbonate de soude. . . . . | 12.00 |

Il se produisit une pâte d'où l'acide chlorhydrique et la potasse isolèrent des cristaux d'un beau rouge, transparents, d'un grand éclat et qui pour leur composition comme pour leur densité sont identiques au rutile de la nature.

On doit à M. Mallard[1] la description de plusieurs résultats des expériences d'Ebelmen que l'auteur n'avait pu décrire lui-même et qui sont déposés à l'Ecole des mines de Paris. Du nombre sont le chromite de glucine, isomorphe avec l'aluminate de la même base; la glucine en cristaux plus gros que ceux décrits par Ebelmen et qui sont isomorphes avec la zincite; le borate d'alumine tout à fait isomorphe avec l'andalousite; et enfin un borate double de magnésie et de peroxyde de fer qui paraît identique à la ludwigite.

*Tungstates, phosphates et sels analogues.* — Les tungstates, les phosphates et les vanadates alcalins, qui avaient déjà procuré à M. Hautefeuille tant de résultats intéressants relativement à la cristallisation des corps amorphes, ont fourni au même savant des synthèses importantes par la combinaison directe des éléments constituants[2].

C'est ainsi qu'un mélange de 6 équivalents de silice et de 1 équivalent d'alumine, fondu dans le tungstate de soude et maintenu un mois à la température de 900 ou 1 000 degrés, se transforme intégralement en albite.

Le minéral feldspathique se présente sous forme d'une poudre dont chaque grain est un cristal possédant les faces $p$, $g^1$, $m$, $t$, $a^1$, $a\frac{1}{2}$. La composition, la densité et les angles mesurables sont identiques à ceux de l'albite naturel. Les macles les plus communes

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. XI, p. 305, 1888.
[2] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 952, 1877.

sont celles dites de l'albite de Carlsbad. L'angle d'extinction sur $g_1$ est de 15 degrés à partir de l'arête $pg^1$; sur $p$ l'angle des extinctions de deux lamelles hémitrophes est de 10 degrés environ.

En substituant le tungstate de potasse au sel de soude, M. Hautefeuille a obtenu l'orthose. Les cristaux dont il s'agit sont inattaquables par l'acide chlorhydrique; ils possèdent la forme caractéristique de l'orthose : les faces $p$, $m$, $a^1$ sont nettes. Le clivage parallèle à $p$ est très marqué; les macles sont rares.

Le même auteur, en employant comme dissolvant un mélange de phophates et de fluorures, a obtenu simultanément avec la silice et l'alumine de l'orthose et du quartz, c'est-à-dire l'association même réalisée dans la nature par les pegmatites. Le quartz a tout à fait l'aspect qu'il présente dans les granits graphiques.

Les phosphates et les arséniates fondus ont procuré la minéralisation de beaucoup d'espèces à H. Sainte-Claire Deville, à Debray, à Caron et à d'autres expérimentateurs.

*Chlorures.* — Le principe de la méthode due aussi à Deville et à Caron [1] réside dans cette double circonstance que : 1° les apatites sont solubles à chaud dans un excès du chlorure métallique qui peut entrer dans leur composition, et elles cristallisent dans la matière fondue au moment de sa solidification; 2° quelle que soit la quantité de fluorure métallique qu'on introduit dans le mélange, quand même elle ne serait pas prépondérante, on retrouve toujours le fluorure, soit en totalité, soit en partie dans le produit recherché.

Ceci posé, on prépare l'apatite de chaux en mélangeant, dans un creuset de charbon, du phosphate de chaux des os, dépouillé de carbonate de chaux par l'acide chlorhydrique dilué, du fluorure de calcium dont la proportion doit être $\frac{1}{12}$ ou $\frac{1}{15}$ du poids du phosphate de chaux, enfin du chlorure de calcium en grand excès. Il est bon de mettre au fond du creuset le chlorure de calcium avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et, par-dessus, le reste du mélange. Le creuset de charbon doit être muni de son couvercle, puis introduit dans un creuset de terre, dans lequel on met quelques fragments de charbon de bois. On chauffe jusqu'au rouge vif, et,

[1] *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LXVII, 1863.

lorsque tout est refroidi, on retourne le creuset de charbon dans un grand verre plein d'eau qui dissout le chlorure de calcium en excès. Quand les cristaux sont bien rassemblés au fond du vase, on les lave à grande eau et on rejette tout ce qui reste longtemps en suspension.

L'apatite ainsi produite est en prismes allongés, qui sont terminés par un pointement (à trois faces?) très peu développés. Ils possèdent un grand éclat et ressemblent d'une manière parfaite aux cristaux d'apatite de la Somma. Les angles du prisme hexagonal ont été trouvés parfaitement égaux à 120°, à une ou deux minutes près, tant le miroitement des faces est parfait. Leur densité est égale à 3,14; leur dureté est assez grande. Leur composition correspond à la formule générale des apatites.

On trouve dans la nature une matière cristallisée dont on n'a pas encore pu déterminer la forme et qui paraît isomorphe avec l'apatite de chaux. C'est un fluophosphate de fer et de manganèse que H. Deville et Caron ont reproduit avec tous les caractères extérieurs et la composition du produit naturel, mais seulement sous forme de lamelles transparentes ou rougeâtres, indéterminables.

Le procédé de préparation qui a le mieux réussi aux mêmes expérimentateurs, pour reproduire la pyromorphite, consiste à fondre dans un creuset de porcelaine un mélange de :

| | |
|---|---|
| Phosphate de plomb . . . . . | 12.2 |
| Chlorure de plomb. . . . . | 1.4 |
| Sel marin en excès. | |

Il faut chauffer seulement au point où le sel marin est complètement liquide. On obtient alors, au milieu de la masse lavée, des cristaux très brillants de pyromorphite sur lesquels on a mesuré six angles de 120°. Les faces sont très réfléchissantes, quoique très petites, de sorte que ces mesures sont exactes, à 3 ou 4 minutes près.

On trouve dans quelques localités un fluophosphate de magnésie qui donne son nom au genre de sels qualifiés en minéralogie de wagnérites. H. Sainte-Claire Deville et Caron ont réussi à le reproduire artificiellement par le procédé suivant :

On prépare d'abord du fluorure de magnésium en saturant presque exactement de l'acide fluorhydrique par du carbonate de magnésie, filtrant et lavant la matière insoluble qu'on calcine

ensuite jusqu'au rouge. On mélange ensuite 132 parties de phosphate d'ammoniaque ordinaire avec un grand excès de chlorure de magnésium, et on y ajoute 60 parties de fluorure de magnésium. Le tout est chauffé dans un creuset de charbon de cornue muni de son couvercle et enfermé dans un creuset de terre avec quelques fragments de charbon de bois et calciné au rouge. Après le refroidissement, on traite par l'eau, qui enlève par dissolution ou qui entraîne mécaniquement le chlorure de magnésium et quelquefois un peu de fluorure, et laisse de très beaux et très volumineux cristaux de wagnérite.

L'analyse qualitative n'y décèle que du fluor, du magnésium et du phosphate de magnésie tribasique.

Sa densité est 3,12.

Sa forme est un prisme rhomboïdal oblique, dont la forme primitive est identique à la forme de la wagnérite naturelle.

M. Hautefeuille a utilisé les propriétés cristallogéniques des chlorures dans la reproduction du sphène ou silico-titane de chaux[1]. Cet habile expérimentateur soumet à la fusion, dans un creuset de platine, un mélange composé de 3 parties de silice et 4 parties d'acide titanique, auquel il ajoute un excès de chlorure de calcium. Après avoir chauffé une heure, on lave la matière avec de l'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique et on isole ainsi des cristaux de sphène tout à fait identiques au minéral naturel.

A la suite des expériences de M. Lechartier sur la reproduction des minéraux pyroxéniques, M. Bourgeois a préparé le bisilicate de manganèse ou rhodonite en dissolvant la silice et le manganèse dans la chlorure de calcium en fusion. Il ne s'est fait cependant ainsi que du bisilicate de chaux, tout le manganèse s'étant volatilisé à l'état de chlorure. Mais le succès a été obtenu en substituant le chlorure de manganèse au chlorure de calcium. En reprenant par l'eau le produit de la fusion, on trouve, avec de la téphroïte en lamelles rhomboïdales, des cristaux remarquablement nets de rhodonite. Ce sont des tables parallélogrammes de 112° environ.

L'action minéralisatrice du chlore a été mise à profit par M. Michel[2] dans la reproduction d'une série nombreuse de tungstates

[1] *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. IV, p. 154, 1865.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. II, p. 142.

cristallisés, parmi lesquels il en est plusieurs qui sont identiques avec des minéraux naturels. Le procédé, qui consiste à fondre dans un creuset une partie de tungstate de soude avec une partie et demie de chlorure métallique et deux parties de chlorure de sodium, a procuré des cristaux de scheelite ou tungstate de chaux de hubnérite ou phosphate de manganèse, de wolfram ou tungstate double de fer et de manganèse, de stolzite ou tungstate de plomb.

*Fluorures.* — Aux faits déjà si nombreux qui témoignent éloquemment des propriétés minéralisatrices du fluor, M. Stanislas Meunier[1] a ajouté quelques résultats obtenus en un temps très court et à l'aide de températures peu élevées.

Préoccupé avant tout d'obtenir une imitation des minéraux feldspathiques, l'auteur a soumis à la température d'un simple feu de coke un petit creuset de graphite renfermant un mélange intime de

| | |
|---|---|
| Silice calcinée . . . . . . . . | 32 |
| Potasse fondue. . . . . . . . | 8 |
| Fluorure d'aluminium . . . . | 44 |

Le combustible ne fut pas renouvelé et le produit, laissé à refroidir avec le fourneau, fut retiré seulement le lendemain. Contrairement à ce que procure la fusion du feldspath ou de ses éléments, ce n'était pas une matière tout à fait vitreuse et la cassure montrait déjà un reflet soyeux, signe certain d'une structure cristalline.

En lame mince, en effet, on voit dans la masse une foule d[illegible] grains très actifs sur la lumière polarisée qui les teint de cou[illegible] leurs très vives. Ce sont des cristaux aciculaires ayant tout[illegible] les propriétés de la sillimanite ou silicate d'alumine. Leu[illegible] dimensions très variables atteignent fréquemment $0^{mm},011$ en lo[illegible] gueur et $0^{mm},014$ en largeur. Avec ces cristaux, qui s'éteigne[illegible] sous des angles de 26 à 35 degrés, se présentent en extrême abo[illegible] dance des lamelles pseudo-hexagonales fréquemment empilées [illegible] qui sont d'une très grande minceur : il en résulte qu'entre l[illegible] nicols ces cristaux restent éteints dans toutes les situations, et i[illegible] faut les considérer comme constitués par de la tridymite ou quartz

[1] *Comptes rendus*, t. CXI, p. 509, 1891.

rhombique, dont la synthèse, dans les conditions de l'expérience, est digne d'être notée.

En effet, d'après l'opinion courante, il paraît naturel de supposer que cette silice cristallisée provient d'une décomposition, sous l'influence des émanations fluorées, d'un minéral antérieur qui devait être de nature feldspathique. D'ailleurs dans les lames minces, on voit comme des vestiges de grains cristallins plus ou moins corrodés et qui peuvent se rapporter au minéral dont il s'agit.

Ajoutons que, dans la masse vitreuse générale, se montrent, aux très forts grossissements, comme des embryons de cristaux et qu'on y observe de toutes parts des inclusions variées et des amas globuliformes de matière presque opaque, dont la détermination très difficile demande de nouvelles observations.

Une seconde série d'expériences a consisté à tenter la reproduction de l'anorthite, en substituant dans le mélange précédent la chaux à la potasse. Les proportions employées furent :

| | |
|---|---|
| Silice calcinée . . . . . . . . | 43 |
| Chaux vive pulvérisée. . . . . | 20 |
| Fluorure d'aluminium. . . . . | 60[1] |

Le produit eut à peu près le même aspect que celui décrit précédemment; vitreux en masse, il avait encore un reflet très chatoyant sur les cassures. La ressemblance se poursuit en lames minces dans lesquelles on reconnaît les aiguilles de sillimanite et les lamelles de tridymite. Il semble que la matière alcaline ou alcalino-terreuse, potasse ou chaux, n'intervienne pas dans la production des éléments cristallisés, et se restreigne exclusivement à la gangue vitreuse générale. Mais son rôle est cependant beaucoup plus actif, car on peut croire que la cristallisation de la tridymite, si abondante ici et si remarquable, est comme un contre-coup de sa présence. On se rappellera en effet que Henri Sainte-Claire Deville, en soumettant à une haute température un mélange de silice et de fluorure d'aluminium, a obtenu exclusivement de la sillimanite ou un composé voisin.

Un point très essentiel à ajouter, c'est que le résultat de l'expérience est tout autre si, sans rien changer au mode opératoire,

[1] C'est le double de la quantité théorique.

on fait intervenir à la fois la potasse et la chaux. Un mélange composé de

| | |
|---|---|
| Silice calcinée | 26 |
| Chaux | 12 |
| Potasse | 2 |
| Fluorure d'aluminium | 25 |

a donné une matière éminemment cristalline où abondent, en lames minces, les formes caractéristiques du feldspath labrador. Ces cristaux, observés dans le sens de l'allongement, donnent avec précision l'angle de 30 degrés pour l'extinction maxima. Beaucoup sont maclés suivant la loi de l'albite et ceux qui ont de grandes dimensions renferment souvent des inclusions sphéroïdales. Parmi les plus gros, on en voit beaucoup qui affectent la disposition en trémie et renferment des vides polyédriques de la catégorie des cristaux négatifs. Le verre interposé entre les cristaux renferme des filaments cristallins qui se rattachent peut-être à la série de la sillimanite. Par place ce sont des aiguilles fines et limpides rayonnant autour de certains centres : il est permis de supposer qu'elles ont une composition analogue à celle de la sillimanite ou de l'andalousite.

On peut faire intervenir le fluor autrement qu'à l'état de fluorure d'aluminium intimement mélangé aux éléments du minéral à reproduire. M. Stanislas Meunier a vu des cristallisations très nettes avoir lieu comme conséquence de la fusion des éléments dont il s'agit au sein d'une *brasque* de cryolithe ou fluorure double d'aluminium et de sodium. C'est un procédé qu'on peut recommander dans une foule de cas et qui ne trouble pas, comme on pourrait le craindre, la composition du produit désiré.

En voici deux exemples qui semblent bons à citer, puisqu'ils concernent deux minéraux très importants, la néphéline et la leucite.

Pour la néphéline, l'auteur a fait fondre, dans un creuset brasqué de cryolithe, un mélange composé de

| | |
|---|---|
| Silice calcinée | 22 |
| Alumine pure | 17 |
| Sesquioxyde de fer | 0,2 |
| Soude | 8 |
| Potasse | 2 |
| Chaux | 1 |

Le mélange, bien tassé, a été recouvert d'un lit peu épais de cryolithe en poudre très fine; le creuset a été fermé et porté au centre d'un gros fourneau à réverbère rempli de coke et où le combustible n'a pas été renouvelé.

Le résultat est un culot d'un gris foncé évidemment grenu et cristallin, surtout si on examine ses cassures à la loupe : alors se montrent d'innombrables facettes très brillantes. Si on étudie la structure microscopique d'une lame mince, on y voit nettement, dans une masse générale vitreuse pleine d'inclusions et renfermant les aiguilles de sillimanite citées dans les expériences précédentes, un grand nombre de prismes très limpides à sections de rectangles ou d'hexagones et présentant toutes les propriétés de la néphéline. L'éclat vitreux ou résineux, les indices de clivages suivant les faces *m* et *p* se joignent à la forme extérieure pour rendre la ressemblance complète. Bien souvent, au milieu des cristaux, se présentent des granulations plus ou moins sphéroïdales autour desquelles la substance cristalline affecte une disposition rayonnée. Les prismes mesurent souvent $0^{mm},15$ d longueur, et $0^{mm},09$ de largeur. Une section transversale bien hexagonale avait $0^{mm},12$ de diamètre.

Enfin pour la leucite, ou amphigène, le succès a été également très net.

Le creuset brasqué de cryolithe a reçu un mélange formé de :

| | |
|---|---|
| Silice calcinée . . . . . . . . | 27 |
| Alumine. . . . . . . . . . . | 12 |
| Potasse . . . . . . . . . . . | 10 |

De la cryolithe a été placée sur le mélange tassé et le creuset fermé a été chauffé comme précédemment. Le culot produit, vitreux en partie, est à première vue tout plein de grains cristallins. Au microscope, en lame mince, il présente un très intéressant aspect : on y voit, dans la matrice vitreuse, de longues aiguilles incolores du genre de celles que renferment les échantillons précédemment décrits; mais ce qui caractérise le produit actuel, c'est la multitude de corps presque globulaires qui se montrent de toutes parts. Ceux-ci reproduisent, jusque dans les détails les plus intimes, les cristaux de leucite renfermés dans les laves et spécia-

lement dans les leucitites de Capodi Bove. Il est d'ailleurs facile de constater que, comme les cristaux naturels, les grains artificiels ne sont globulaires qu'en apparence : on voit, sur leur contour, les angles correspondant aux faces d'un polyèdre à faces courbes. Ils sont remplis d'inclusions.

M. Stanislas Meunier a mis à profit les propriétés minéralisatrices des fluorures dans une série de recherches sur la reproduction synthétique d'aluminates et de minéraux voisins[1].

Dans une première série d'expériences, il a tenté de produire le spinelle en chauffant, avec de la cryolithe finement pulvérisée, un mélange en proportion convenable d'alumine et de magnésie aussi pures que possible. Bien que les dispositions aient été variées, jamais le spinelle ne s'est ainsi constitué. Même en présence d'un grand excès de magnésie, l'alumine cristallise seule et a donné des lamelles de corindon parfois assez grandes, mais toujours minces. Dans la gangue, assez complexe et où paraît prédominer de la cryolithe non altérée, certains cristaux consistent en périclase, mais ils sont en général fort peu abondants.

Le résultat est tout différent si l'on ajoute du chlorure d'aluminium à l'alumine.

Dans ce cas, même en opérant en petit, on produit des octaèdres de spinelle avec la plus grande facilité. Voici comment on peut procéder : le fond d'un petit creuset de graphite étant doublé d'une couche de magnésie pure finement pulvérisée et bien tassée, on y introduit un mélange de chlorure d'aluminium et de cryolithe, l'un et l'autre aussi purs que possible et réduits en poudre impalpable; puis on achève de remplir avec un mélange d'alumine et de magnésie, celle-ci en excès. De très petites quantités de bichromate de potasse sont ajoutées, si l'on veut colorer le produit en rose. Après cinq ou six heures de séjour dans un bon feu de coke, le creuset est abandonné à un refroidissement aussi lent que possible.

La masse obtenue, plus ou moins compacte, suivant les cas, présente des vacuoles tapissées de cristaux de spinelle; ceux-ci d'habitude fort petits, visibles seulement à la loupe, peuvent

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 190.

atteindre des dimensions plus considérables et beaucoup d'entre eux se voient très bien à l'œil nu.

En substituant, au moins en partie, du carbonate de magnésie à la magnésie libre, on perfectionne encore le produit, et l'auteur a pu opérer sur plusieurs kilogrammes de matière, grâce à l'obligeance d'un directeur d'usine qui a reçu les creusets dans ses fours.

Dans la plupart des cas, les cristaux de spinelle produits étaient simples; parfois aussi, ils se sont groupés de diverses façons, qui rappellent toutes les manières d'être des cristaux naturels.

Parmi les particularités à mentionner ici, il faut citer, dans les expériences, la production d'octaèdres isolés de spinelle, remarquables par leur netteté et leur éclat, sur des matières scoriacées et caverneuses contenues dans les creusets ; leur situation doit faire penser qu'ils ont été produits par voie gazeuse.

C'est la conclusion à laquelle conduit, pour le corindon lui-même, l'observation suivante :

Un creuset de graphite doublé de fluorine a reçu un mélange d'alumine et de magnésie; il a été fermé par un couvercle de terre et porté au rouge très vif pendant plusieurs heures. On trouva alors sous le couvercle des cristaux triangulaires incolores extraordinairement durs et consistant en corindon. Il semble que leur production suppose une volatilisation de l'alumine, d'abord passée à l'état de fluorure, grâce à l'intervention de la fluorine. La structure microscopique de ces cristaux confirme la supposition, car on y voit des aiguilles très actives disposées d'une façon dendritique rappelant le givre qui, en hiver, se forme à l'intérieur des vitres dans les appartements.

La fusion de la giobertite naturelle, pulvérisée et mélangée avec la cryolithe, a donné une masse caverneuse essentiellement cristalline. En lame mince, on y retrouve une très grande quantité de fluorure de magnésium, en masses toutes treillisées par deux clivages rectangulaires, et tout à fait inactive. Dans les clivages, sont des lamelles extrêmement minces qui s'allument entre les nicols et qui consistent en corindon. On revoit par places le même composé en paillettes hexagonales. Outre ces deux produits, la matière contient un magma opaque et amorphe.

Dans une dernière série d'expériences, on a fondu, sur la cryolithe, un mélange d'alumine libre et de carbonate de magnésie. L'alumine étant en grand excès et un peu de bichromate ayant été ajouté, il s'est fait des lamelles extrêmement dures de corindon qui sont plus visibles encore dans une lame mince au microscope et laissent reconnaître alors parfois leur contour hexagonal. Ce corindon est, en diverses régions, disposé en forme de dendrites plumeuses qui rappellent le givre.

On rencontre, en outre, dans les géodes du culot, des aiguilles blanches que diverses expériences conduisent à regarder comme consistant peut-être en un aluminate de magnésie plus magnésien que les spinelles.

Ces aiguilles, extrêmement remarquables, se produisent en abondance, lorsque dans le mélange précédent, on met le carbonate magnésien en grand excès par rapport à l'alumine. Elles constituent alors, à la surface du culot, des faisceaux entre-croisés rappelant l'allure de l'enstatite obtenue par fusion.

Les aiguilles dont il s'agit, très actives optiquement, s'éteignent dans la lumière polarisée parallèlement à leur grande longueur. Coupées perpendiculairement à leur axe, elles donnent une extinction quand leurs bissectrices sont situées à 45° du plan des nicols.

Bien souvent, les cristaux qui nous occupent sont à l'état de simples squelettes ou de carcasses. D'autres fois, on voit dans leur axe des inclusions qui rappellent celles des prismes de chiastolithe.

Il convient d'ajouter que le corindon s'est produit encore par la calcination d'un mélange de magnésie, libre ou carbonatée, d'alumine et de chlorure d'aluminium, sans addition de cryolithe.

Parmi les modifications que l'auteur a successivement apportées aux expériences précédentes, on mentionnera la substitution de l'oxyde de zinc à la magnésie.

Cet oxyde soumis à la chaleur en présence d'alumine, de cryolithe et de chlorure d'aluminium, a donné un culot renfermant quelques bulles et remarquable par sa dureté et par sa couleur violacée, qui contraste avec la blancheur des éléments d'où l'on est parti.

Comme on devait s'y attendre, l'aluminate de zinc s'est produit.

Il a présenté en plusieurs cas des caractères intéressants et il faut signaler avant tout sa teinte améthyste très brillante, tout à fait imprévue.

En lame mince, au microscope, la gahnite dont il s'agit affecte une forme cristalline des plus nettes. Les cristaux sont parfaitement transparents, mais leur nuance violette, dont il n'y a pas trace dans la gangue qui les entoure, est très inégalement répartie dans leur masse. On y a vu surtout des octaèdres; quelques cristaux paraissent, sur les sections, être des cubo-octaèdres.

M. Stanislas Meunier s'est proposé de produire du spinelle de fer, et il a tout d'abord opéré sur un mélange de colcothar et de chlorure d'aluminium. La facile production des corindons faisait espérer aussi la cristallisation de l'oligiste. Mais cette prévision fut complètement trompée : sous l'influence réductrice du graphite dans lequel avait lieu l'expérience, du fer se réduisit à l'état d'une couche métallique malléable. Le culot était sensiblement réduit à de la cryolithe dépourvue de fer. En remplaçant le creuset de graphite par un creuset de terre, on a produit de très nombreux octaèdres qu'on doit regarder comme étant de la martite.

Des sels de fer furent alors substitués au colcothar, et après plusieurs tentatives, le phosphate ferreux donna, mais avec de très faibles dimensions, des octaèdres verdâtres avec inclusions centrales rougeâtres, qu'il parut tout à fait légitime de considérer comme étant le composé cherché. L'expérience fut plus nette encore quand la sidérose et l'alumine furent chauffées ensemble au contact de la cryolithe et du chlorure d'aluminium. L'hercynite, parfaitement caractérisée, est alors associée à de l'oligiste lamellaire et très vraisemblablement à de la martite.

Un creuset brasqué de cryolithe étant rempli d'un mélange de sesquioxyde de chrome et de protochlorure de fer, on le maintient plusieurs heures à la température d'un bon feu de coke.

Le produit, extrêmement dur, est presque entièrement cristallin; il est noirâtre ou verdâtre suivant les points. Dans sa masse principale il est formé de paillettes extrêmement brillantes, verdâtres et à surface fréquemment irisée. Les lamelles acquièrent une plus grande dimension dans certaines géodes où on les trouve parfaitement transparentes; elles consistent en chromocre

ou sesquioxyde de chrome cristallisé et sont bien connues depuis longtemps.

Avec ces paillettes sont de petits grains noirs brillants très durs et qui, d'après plusieurs essais, consistent en fer chromé. Il est bien remarquable, du reste, que ce composé ne prenne naissance (s'il s'agit réellement de lui) qu'en proportion relativement très faible.

Enfin on trouve, dans maints endroits, des aiguilles à éclat métallique des plus singulières et qui consistent exclusivement en oxyde de chrome.

L'auteur a reproduit ce dernier composé en quantités indéfinies en supprimant le chlorure de fer dans l'expérience précédente, c'est-à-dire en chauffant tout simplement du sesquioxyde de chrome amorphe dans une brasque de cryolithe.

Après le refroidissement, on trouve le creuset rempli des aiguilles en question et on peut les examiner au microscope et chimiquement. Elles sont parfaitement insolubles dans l'acide azotique et même dans l'eau régale à l'ébullition.

Dans une autre série d'expériences, un mélange en proportion convenable d'alumine, de colcothar et de sesquioxyde de chrome fut chauffé avec de la cryolithe et du chlorure d'aluminium. Le produit très complexe a laissé reconnaître avec certitude le fer chromé mélangé à un véritable émeri ou corindon ferrifère et l'hercynite en octaèdres blonds sur les parois du creuset.

M. Stanislas Meunier a aussi soumis à une température très élevée un mélange de bioxyde de manganèse et de cryolithe.

Le culot, très compact, était éminemment cristallin. La cryolithe ayant été en excès, elle abonde dans la masse sans altération. Mais avec elle se montrent plusieurs substances intéressantes qui ont pu cristalliser soit dans la pâte, soit en géodes dans des cavités bulleuses provoquées surtout par un dégagement d'oxygène. C'est à l'influence de ce gaz qu'il faut attribuer la production de grandes lamelles de corindon surtout reconnaissables en lumière polarisée par l'examen des coupes minces. Vers le milieu du culot une géode contient des cristaux relativement grands d'un blond

assez foncé où l'analyse montre l'existence simultanée du manganèse et de l'alumine. Ils ne sont cependant pas constitués par l'aluminate décrit par Ebelmen et qui est cubique, car celui-ci agit très énergiquement sur la lumière polarisée. Enfin dans l'intérieur du magma se montrent des cristaux tout à fait opaques presque noirs et de forme octaédrique. Leur poussière n'est pas tout à fait noire, mais brunâtre et les essais auxquels on a pu les soumettre portent à les considérer comme constitués par de la braunite dont la reproduction artificielle n'avait pas été obtenue jusqu'ici [1].

En résumé, les essais dont on vient de lire un très rapide exposé paraissent avoir procuré la reproduction artificielle des douze espèces suivantes : corindon, spinelle, aluminate (neutre ?) de magnésie, gahnite, hercynite, martite, oligiste, chromite, chromocre, oxyde aciculaire de chrome, aluminate de chrome, braunite.

Dans une intéressante série d'expériences, M. Dœlter a obtenu la reproduction de plusieurs micas [2]. Au lieu d'employer, comme M. Hautefeuille et M. de Kroustchoff, un mélange de silice et d'alumine avec des fluorures, l'auteur a fondu, avec ceux-ci, des silicates naturels, tels que la hornblende et l'augite à alumine, le grenat, la chlorite, l'andalousite.

En faisant usage des fluorures de sodium, de potassium ou de magnésium, M. Dœlter a ainsi produit (outre le mica biotite), la muscovite, la phlogopite, la lépidolite, qui n'avaient pas encore été obtenus. Du reste, en remplaçant les silicates naturels par des mélanges chimiques analogues, les résultats sont restés à peu près les mêmes.

*Minéralisateurs divers.* — On peut, comme M. Hautefeuille l'a fait voir [3], obtenir la perowskite en faisant passer un courant d'acide carbonique humide ou de vapeur d'eau chargée d'acide chlorhy-

[1] En présence des facultés cristallogéniques de la cryolithe, il était naturel de se demander si cette substance n'agirait pas sur la silice amorphe comme sur l'alumine. Il n'en fut rien ; une matière d'aspect homogène prit naissance, mais assez peu dure et présentant au microscope des embryons seulement de cristaux dendritiques, n'ayant sur la lumière polarisée qu'une action très faible.

[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. XI, p. 225, 1888.

[3] *Ann. phys. et ch.*, 4e série, t. IV, p. 129, 1865.

drique sur un mélange porté au rouge vif de silice, d'acide titanique et de chlorure de calcium. Un lavage par l'acide chlorhydrique, puis par la potasse, isole les cristaux.

Si vers 800 degrés on amène en contact mutuel la vapeur de mercure et la vapeur de tellure on obtient, comme M. Margottet l'a fait voir [1], une poudre noire et amorphe consistant en tellure d'or ayant la composition du minéral naturel. Il suffit de le sublimer dans le vide pour transformer cette poussière en cubo-octaèdres du premier système dont les faces présentent ordinairement des développements inégaux.

Pour reproduire la petzite ou tellurure d'or et d'argent, le même savant a exposé dans le vide des feuilles d'alliage d'or et d'argent à l'action de la vapeur de tellure dégagée à la température d'un bain de soufre en ébullition. Le tellurure cristallise en dodécaèdres rhomboïdaux. L'auteur a également obtenu le tellurure simple d'or par le même procédé et il a de même fait cristalliser le tellurure d'argent, ou hessite des minéralogistes. La substitution du sélénium au soufre a procuré la synthèse de la naumannite ou séleniure d'argent et de l'eucaïrite ou séléniure double d'argent et de cuivre. Un courant d'hydrogène chargé de vapeur de sélénium détermine au rouge, sur le cuivre métallique, la cristallisation de la berzélianite en octaèdres réguliers d'un noir bleuâtre [2].

Henri Sainte-Claire Deville a produit des petits cubes de pyrite de fer en fondant en présence de soufre en excès un mélange de protosulfure de fer et de sulfure de potassium [3].

Une remarquable reproduction de l'argyrose ou argent sulfuré a été obtenue par J.-B. Dumas en faisant passer de la vapeur de soufre sur de l'argent métallique chauffé au rouge dans un tube de porcelaine [4]. Ce résultat reproduit par M. Stass [5], a été l'objet d'un intéressant perfectionnement de la part de M. Margottet [6], qui a pu obtenir des dodécaèdres rhomboïdaux d'un volume relative-

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.

[2] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.

[3] Cette expérience est citée par M. E. Wilm dans l'article *Fer* du *Dictionnaire de chimie de Wartz*, t. I, p. 1414.

[4] *Annales de physique et de chimie*, t. LV, p. 129, 1859.

[5] *Bulletin de l'Académie des sciences de Bruxelles*, t. XXVII, p. 253.

[6] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.

ment notable en délayant la vapeur de soufre dans un excès d'azote. La température de l'expérience est le rouge sombre, inférieure à celle de la fusion de l'argent et de l'argyrose.

Il résulte d'expériences d'Henri Sainte-Claire Deville en collaboration avec M. Troost[1] que le sulfure d'argent, ou argyrose, cristallise très nettement, en conséquence de l'attaque par l'hydrogène sulfuré de l'argent métallique porté au rouge.

La fusion d'un mélange en proportion convenable de soufre et d'arsenic donne une matière qui, par sublimation, procure des cristaux de réalgar identiques à ceux des gisements naturels.

De même, la fusion d'un mélange de soufre et de mercure donne naissance à un produit que la sublimation consécutive à la distillation transforme en cinabre identique pour la composition à celui des filons. Comme celui-ci, le produit artificiel, qu'on prépare en grand pour les besoins industriels, est rarement en cristaux bien distincts; d'ordinaire, il constitue des masses fibreuses ou même tout à fait compactes.

La substance amorphe qui résulte de la combinaison directe du mercure et du sélénium cristallise par sublimation. Little[2] qui a réalisé cette expérience n'a pas suffisamment étudié son produit, dont la densité (8,887) est d'ailleurs notablement supérieure à celle de la tiemannite (7,37).

En modifiant un peu ce procédé, qu'il met en pratique dans le vide à 440°, M. Margottet[3] a déterminé par distillation la cristallisation de cubo-octaèdres réguliers maclés parallèlement à l'une des faces de l'octaèdre, avec axe d'hémitropie perpendiculaire, et dont la composition est celle de tiemannite : leur densité qui est de 8,21 en moyenne dépasse un peu celle du produit naturel.

C'est par sublimation aussi que le même expérimentateur produit la clausthalite ou séléniure de plomb : le composé amorphe fourni par précipitation, étant soumis au rouge sombre à un courant lent d'hydrogène, les cubes vont s'accumuler dans les parties froides de l'appareil.

[1] *Comptes rendus*, t. LII, p. 920, 1881.
[2] *Ann. ch. et phys.*, t. CXII, p. 211, 1860.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.

## § III. — SCORIFICATION ET GRILLAGE

Les oxydations obtenues à chaud par voie de scorification ou de grillage rentrent parfois d'une manière exacte dans la série de réactions qui nous occupent.

C'est une opération souvent répétée, et même sur une échelle industrielle, que la préparation des « fleurs argentines d'antimoine ». Ce sont des cristaux ayant pour la très grande majorité la forme et la composition de l'exitèle ou valentinite; mais, avec ces aiguilles prismatiques, se montrent aussi quelques octaèdres de sénarmontite.

M. Terreil[1] a précisé les conditions de formation de ces deux variétés cristallographiques, et il a reconnu que la différence des formes tient aux circonstances de la sublimation.

A température élevée, par exemple lors du grillage du sulfure d'antimoine, c'est toujours l'exitèle ou variété prismatique qui prend naissance. Mais à température plus basse et dans une atmosphère non oxydante on voit se constituer les octaèdres de la sénarmontite.

Ce phénomène de sublimation lente a dû se développer sur une grande échelle dans maints gisements et par exemple dans les mines de Seuza, en Afrique, où l'on trouve l'oxyde d'antimoine sous ses deux formes cristallines, nettement séparées l'une de l'autre. L'exitèle et la sénarmontite y forment des veines parfaitement distinctes, parallèles entre elles et séparées de 6 kilomètres environ.

Un procédé très simple a fourni à M. Bourgeois la reproduction de la cassitérite par voie de scorification ignée[2]. Pour cela il a fondu dans un creuset de porcelaine un mélange d'étain métallique avec de l'oxyde noir de cuivre en excès. Celui-ci fondit au rouge orange en abandonnant la moitié de son oxygène. Après recuit et lent refroidissement, on obtint un culot rouge foncé

[1] *Comptes rendus*, t. LIII, p. 302, 1861.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, fév. 1888.

d'oxyde de cuivre qui, attaqué par l'eau régale, laissa de fines aiguilles de cassitérite.

Cette expérience explique la cristallisation de la cassitérite dans les scories de la fonte du bronze, dont nous avons parlé antérieurement.

M. Daubrée [1] a obtenu des silicates par scorification de siliciures métalliques. En soumettant à la température élevée du chalumeau à gaz de M. Schlœsing (fig. 3) du siliciure de fer contenu dans une

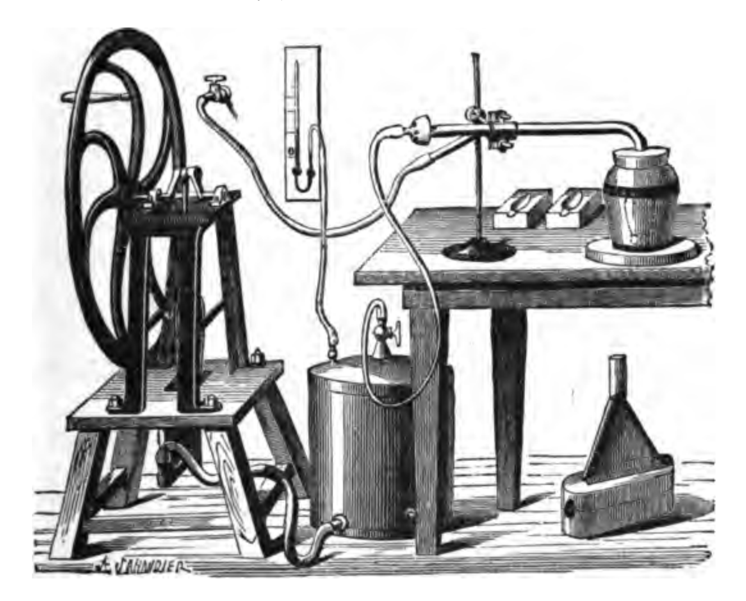


Fig. 3. — Chalumeau à gaz oxyhydrogène de M. Schlœsing.

brasque de magnésie, l'auteur a produit du péridot en partie cristallisé. Ce péridot présente diverses nuances, entre autres la teinte olive qui lui est habituelle dans la nature.

[1] *Géologie expérimentale*, p. 524, 1879.

# CHAPITRE IV

## MÉTHODES DE PRÉCIPITATION DE VOIE SÈCHE

Le corps, simple ou composé, dont on se propose de réaliser la reproduction artificielle peut se trouver engagé dans une combinaison plus ou moins complexe d'où il s'agit simplement de le faire sortir.

Dans le cas où il est composé, une partie de ses éléments peuvent être unis à d'autres substances dans un composé et il se constituera par l'apport de son complément.

Dans les deux cas, c'est toujours une vraie *précipitation* qui détermine la synthèse désirée.

### § I. — EMPLOI D'UN PRÉCIPITANT SOLIDE

On doit à Ebelmen[1] un mémoire extrêmement important sur une méthode de synthèse à laquelle il donne le nom très expressif de *précipitation par voie sèche*.

Voici dans quels termes il en expose le principe :

« Les analogies si prononcées, dit-il, que j'avais observées entre la voie humide et la voie sèche dans les phénomènes que présente la cristallisation par évaporation, m'ont conduit à employer un autre procédé de cristallisation, complètement différent de ceux où l'on utilise l'évaporation du dissolvant. Les chimistes obtiennent, comme on sait, un grand nombre d'oxydes métalliques en les précipitant, dans des solutions salines, par une base plus énergique. Si plusieurs oxydes sont en même temps en disso-

[1] *Recueil des travaux scientifiques de M. Ebelmen*, t. I, p. 210, 1855.

lution, il arrive souvent qu'on précipite de véritables combinaisons de ces oxydes, soit entre eux, soit avec la base forte qui sert de précipitant. J'ai pensé qu'un procédé analogue pourrait être mis en pratique dans les opérations de la voie sèche en substituant aux solutions aqueuses des silicates ou des borates en fusion. Les premiers résultats obtenus dans cette direction nouvelle m'ont paru assez intéressants pour être publiés. En faisant agir la chaux à la chaleur blanche sur les silicates et les borates en fusion j'en ai précipité, à l'état de cristaux parfaits ou à l'état cristallin, la magnésie, les protoxydes de cobalt et de nickel, et le fer oxydulé. En agissant sur des silicates de composition plus complexe, j'ai précipité, au lieu d'un seul oxyde, des combinaisons des oxydes en dissolution dans ce silicate, soit entre elles, soit avec la chaux. J'ai obtenu, ainsi par l'action de la chaux sur des matières entièrement vitreuses, le titanate de chaux ou perowskite et des combinaisons cristallines analogues aux minéraux de la classe des tantalites et du pyrochlore. »

L'illustre auteur s'attache à énumérer les conséquences géologiques de ce travail qui, d'après lui, montrent sous un jour nouveau les relations de contact qui existent entre diverses matières minérales, relations, ajoute-t-il, qui ont été signalées dans un grand nombre de cas, sans que les causes qui les ont produites aient été clairement indiquées. Il n'est pas douteux qu'on retrouve ici avec intérêt la partie essentielle de ces déductions.

« Les géologues, dit Ebelmen, admettent généralement l'hypothèse d'une fluidité interne du globe terrestre. L'accroissement graduel qu'on observe dans la température du sol à mesure qu'on s'enfonce, l'existence des phénomènes volcaniques, viennent donner à cette opinion presque tous les caractères de la certitude. Bien des faits prouvent, en outre, que la partie liquide interne du globe exerce une action incessante sur les matériaux de la croûte solidifiée. Cela est de toute évidence pour les terrains traversés par les cheminées volcaniques. Les observations géologiques établissent également que les masses de matières éruptives, de roches ignées, qui ont traversé, à diverses époques, les terrains stratifiés ont exercé sur leur texture, sur la matière des minéraux qu'ils renferment, sur leur composition chimique, une action des plus

énergiques dont a exprimé l'effet par le mot de *métamorphisme*. Quand on peut observer, et cela arrive souvent, la roche métamorphique et la roche à l'état naturel sur le prolongement l'une de l'autre, se liant par un passage graduel, on reconnaît aisément que la chaleur seule ne pourrait pas produire les modifications observées dans la nature de la roche. De nouveaux éléments ont été introduits par des actions chimiques énergiques dans la roche métamorphosée; d'autres en ont été séparés. Des roches calcaires ont été non seulement transformées en calcaire saccharoïde, mais encore en gneiss ou en schiste micacé.

« On a remarqué de plus que la plupart des espèces minérales de formation ignée appartiennent à ces zones de contact entre les roches éruptives et les terrains dans lesquels elles se sont insinuées. Des gîtes métallifères importants et qui n'affectent pas la forme des filons ordinaires, existent souvent le long de ces lignes de jonction. C'est le mode de gisement des masses de fer oxydulé en Suède, dans l'Oural, à l'île d'Elbe. Elles se trouvent presque constamment en contact ou intercalées avec des roches calcaires métamorphiques dont la chaux a en grande partie disparu et à peu de distance des roches d'origine ignée.

« Si des roches calcaires se sont trouvées un long espace de temps en contact avec des roches silicatées à l'état de fusion, ainsi que cela paraît constaté par un grand nombre d'observations géologiques, il a dû se produire, outre la fusion du carbonate de chaux, des réactions chimiques entièrement comparables à celles que j'ai signalées. La chaux et la magnésie ont amené d'abord la saturation des silicates en fusion et ensuite la précipitation des bases moins énergiques qu'ils renfermaient isolées ou combinées les unes avec les autres. Les aluminates, les titanates, les chromates naturels doivent peut-être leur origine à ces réactions qui peuvent être accompagnées de la cristallisation de silicates calcaires et magnésiens. Les dégagements si abondants d'acide carbonique, qui signalent partout l'activité volcanique, semblent indiquer la réaction réciproque des roches silicatées avec des matériaux calcaires[1] et par conséquent la continuation des phé-

[1] Voyez des idées toutes différentes exposées par M. Stanislas Meunier dans les *Annales agronomiques*, t. V, p. 204, 1879.

nomènes métamorphiques à l'époque actuelle. La formation des gîtes de fer magnétique, la présence du fer oxydulé et du fer titané dans les basaltes et dans les roches voisines de l'état de saturation, me paraissent pouvoir être attribuées à des causes analogues. Il y a tout lieu de penser que la *précipitation par voie sèche* a joué et joue encore un rôle important dans la formation d'un grand nombre de gîtes minéraux et de minéraux cristallisés. »

*Précipitation par la chaux.* — Quoi qu'il en soit, parmi les synthèses auxquelles cette méthode a conduit Ebelmen, la cristallisation artificielle de la perowskite ou titanate de chaux mérite d'être signalée en première ligne.

L'auteur a commencé par exposer à une haute température, dans le moufle d'un four continu, un mélange composé de la manière suivante :

| | |
|---|---|
| Oxyde de titane . . . . . . . | 15 |
| Silice . . . . . . . . . . . . . | 18 |
| Carbonate de potasse. . . . . | 60 |

La matière est restée quatre jours dans le moufle. Elle était entièrement vitreuse, sans trace de cristallisation. On plaça alors dans la capsule un morceau de marbre blanc pesant 25 grammes. Deux jours après cette addition, la capsule a été retirée du moufle. Le produit avait perdu son aspect vitreux : il était devenu opaque et cristallin. Le fragment de calcaire avait conservé à peu près sa forme ; mais il avait subi, par l'action du liquide dans lequel il était plongé, et, suivant l'expression d'Ebelmen, un véritable *métamorphisme*. Il renfermait autant de silice et d'oxyde de titane que le reste de la matière.

En traitant la substance contenue dans la capsule de platine, successivement par l'acide chlorhydrique étendu et par la potasse liquide, on isole un sable cristallin jaunâtre qui est de la perowskite. Les cristaux sont moins gros et les formes moins nettes que dans le procédé par évaporation lente du dissolvant (voy. p. 176), mais la réaction est d'un tout autre intérêt. La chaux en agissant sur le verre formé de silice, d'acide titanique et de potasse, en précipite l'acide titanique en se combinant avec lui et en formant en même temps un silicate de chaux et de potasse.

Une réaction plus simple encore détermine la cristallisation de la périclase ou magnésie pure : elle consiste à décomposer par la chaux, dans une capsule de platine ou dans un creuset brasqué, le borate de magnésie ou le borate double de magnésie et de soude.

Parmi les mélanges essayés, les plus favorables avaient l'une des compositions que voici :

| | N° 1 | N° 2 |
|---|---|---|
| Magnésie. . . . . . . . . . . | 2.00 | 4.00 |
| Borax . . . . . . . . . . . . | 2.00 | » |
| Acide borique fondu. . . . . . | » | 3.00 |
| Marbre blanc. . . . . . . . . | 1.00 | 2.00 |

Les cristaux de périclase s'observent surtout dans des géodes. Ils sont parfaitement transparents et incolores et possèdent un assez grand éclat. Leur forme peut se distinguer à la loupe ; elle est en cubo-octaèdres. Ils rayent facilement le verre. On les isole de leur gangue boratée par la digestion de la masse dans l'acide azotique très étendu et froid.

Parmi les autres produits fournis à Ebelmen par la même méthode, on peut mentionner la bunsénite, ou oxyde de nickel, découverte par Bergmann dans la mine de Johanngeorgenstadt, en Saxe. L'oxyde de nickel a été fondu avec son poids de borax dans une capsule de platine, puis on y a ajouté un fragment de marbre d'un poids égal à celui de l'oxyde de nickel. La capsule est restée deux jours dans le moufle. On l'a ensuite mise en digestion dans l'acide nitrique un peu étendu et froid. La liqueur ne contenait que de l'acide borique et de la chaux, sans trace de nickel. La totalité de cet oxyde avait été précipitée par une base plus énergique et s'était déposée sous forme cristalline.

Ainsi préparée, la bunsénite artificielle est en petits cristaux très éclatants, d'un vert sombre dont la forme, qui paraît semblable à celle des cristaux de périclase, ne se reconnaît qu'au microscope. Leur densité a été trouvée égale à 6,80.

Le protoxyde de cobalt qu'on ne trouve dans la nature que sous forme de masses terreuses connues sous le nom d'asbolite (*Erdkobalt* des Allemands) a été obtenu par Ebelmen, exactement par la même méthode, en cubo-octaèdres noirs, à poussière brune et jouissant d'une densité égale à 6,52. Un résultat tout semblable concerne la manganosite ou protoxyde de manganèse

constituant des octaèdres d'un vert d'émeraude et la magnétite qui se précipite quand de la chaux est introduite dans un bain de silicate de fer en fusion.

Dans une première expérience, Ebelmen a employé comme matière ferreuse une scorie d'affinage de la fonte qui présentait des géodes remplies de cristaux semblables à ceux du péridot et dont la composition chimique se représentait par la formule 3 (Fe O) Si $O^3$. Cette scorie, fondue dans une capsule de platine a été traitée par son poids de marbre et chauffée dans le moufle pendant trois jours consécutifs. La matière, retirée du four, était noire et métalloïde. Le fragment de calcaire avait disparu. En traitant la masse par l'acide chlorhydrique étendu et froid, on ne dissout que de la silice et de la chaux, ce qui prouve que tout l'oxyde de fer a été séparé de sa combinaison avec la silice. La silice gélatineuse ayant été enlevée ensuite par une solution alcaline, on obtient comme résidu une poudre cristalline entièrement attirable à l'aimant. On reconnaît, sous le microscope, que cette poudre est formée d'oxyde magnétique en cristaux octaèdres et de peroxyde de fer amorphe; elle se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud et la liqueur renferme un mélange de protoxyde et de peroxyde de fer.

Une seconde expérience a été faite en opérant sur 100 grammes de scories et 100 grammes de marbre en un seul fragment. On avait ajouté 10 grammes de fer métallique à la scorie réduite en poudre afin de maintenir autant que possible le fer à l'état de protoxyde. Le tout a été placé dans une capsule de platine et introduit dans un four à porcelaine. La capsule a été recouverte par une large tasse de porcelaine renversée, afin d'intercepter autant que possible la communication avec l'atmosphère du four. La matière obtenue était noire et métalloïde comme dans la première expérience. Le calcaire avait été complètement dissous. En traitant par les acides faibles il s'est séparé un sable cristallin entièrement attirable à l'aimant, à poussière noire, et qui donnait par l'acide chlorhydrique concentré et chaud une solution dans laquelle on reconnaissait la présence des deux oxydes de fer : c'était encore de la magnétite.

En portant au rouge blanc un mélange de borate de magnésie

et de chaux vive, Ebelmen a obtenu la cristallisation, sous forme de périclase, de la magnésie éliminée du sel[1].

Ayant maintenu cinq jours en fusion dans le moufle un mélange formé de :

| | |
|---|---|
| Tantalite du Connecticut . . . | 7.00 |
| Silice . . . . . . . . . . . . | 9.00 |
| Carbonate de potasse. . . . . | 20.00 |

Ebelmen obtint une masse brune, transparente, et dépourvue de tout indice de cristallisation. Un morceau de marbre de 24 grammes y fut ajouté et la température du blanc maintenue pendant deux jours. La matière avait alors perdu son aspect vitreux et sa transparence. Le morceau de calcaire s'était enfoncé dans le verre ; il avait à peu près conservé sa forme, mais sa nature avait complètement changé. En traitant la matière contenue dans la capsule par l'acide chlorhydrique étendu et froid elle se désagrège ; la liqueur tient en dissolution de la chaux, du protoxyde et du peroxyde de fer. Il se produit en même temps une abondante gelée de silice qu'on enlève par la potasse. Le résidu se compose d'acide niobique blanc et de petits grains noirs très lourds, faciles à séparer par lévigation. Ils constituent une sorte de sable où le microscope permet de distinguer deux sortes de cristaux. Les uns sont noirs et opaques, les autres transparents et d'un brun foncé. Ebelmen les considère comme appartenant respectivement aux deux espèces minérales connues sous les noms de tantalite et de pyrochlore.

Perfectionnant un procédé mis d'abord en œuvre par M. Lechartier, M. Bourgeois obtient, d'une manière très simple, un bisilicate de chaux voisin de la wollastonite, mais non identique avec ce minéral[2]. Il commence par faire fondre du chlorure de calcium dans un petit creuset de platine chauffé par un bec de Bunsen, puis il y projette du carbonate de chaux par petites portions. Une vive effervescence se manifeste, mais, lorsque tout le sel a été introduit, le mélange forme un liquide extrêmement limpide. On ajoute alors la silice en quantité équivalente ; celle-ci se dissout entièrement et la masse redevient limpide. Il suffit de réchauffer pendant quelques

[1] *Comptes rendus*, t. XXXIII, p. 525, 1851.

[2] *Thèse*, p. 11.

minutes à une température un peu supérieure au point de solidification, c'est-à-dire au rouge naissant pour voir se former de nombreuses paillettes cristallines qu'un lavage à l'eau permet de séparer.

Beaucoup d'auteurs ont appliqué la même méthode, plus ou moins modifiée, en introduisant dans un sel fondu une matière apte à y déterminer l'élimination d'une partie du sel qui peut d'ailleurs rester libre ou se combiner avec le précipitant.

*Précipitation par le soufre.* — M. Stanislas Meunier modifie avec succès le procédé imaginé par Wœhler pour obtenir la pyrite de fer, en substituant au mélange d'oxyde de fer et de chlorhydrate sur lequel on fait agir la fleur de soufre, un sel de fer décomposable par la chaleur, et spécialement le carbonate.

Dans ces conditions, le protoxyde métallique au moment où il sort de sa combinaison se trouve plus apte à contracter avec le soufre la combinaison désirée. On peut faire l'expérience dans un tube à essais en verre où se trouvent parties égales de carbonate de fer et de fleur de soufre : il suffit de chauffer avec une simple lampe à alcool. Quand le soufre en excès a fini de se dégager, il reste une poudre noire qui est bien réellement composée de bisulfure de fer. Non magnétique, elle résiste à l'acide chlorhydrique même bouillant; l'acide azotique l'attaque très vivement et la liqueur précipite alors par le chlorure de baryum avec une extrême abondance; au microscope, on reconnaît que la poudre est en grande partie formée de petits cubes.

M. de Schulten obtient la molybdénite par le procédé suivant[1]. On fond 4 grammes de carbonate de potasse avec 6 grammes de soufre dans un creuset de porcelaine; après refroidissement, on ajoute environ 1 gramme d'acide molybdique $MoO^3$ et on chauffe de nouveau jusqu'à fusion bien complète en évitant le contact de l'air. Après refroidissement de la masse fondue, on la réchauffe au rouge blanc avec une nouvelle portion d'acide molybdique et on répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait employé 5 à 6 grammes d'acide molybdique. La masse lessivée à

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. XII, p. 545, 1889.

l'eau chaude abandonne les cristaux de bisulfure de molybdène.

M. Stanislas Meunier[1] a réalisé la même synthèse par une méthode beaucoup plus simple et qui est susceptible de nombreuses applications. Elle consiste simplement à chauffer le molybdate d'ammoniaque en mélange avec un excès de fleur de soufre. Le produit a tous les caractères physiques, cristallographiques et chimiques de la molybdénite naturelle.

En remplaçant le molybdate d'ammoniaque par le tungstate, le vanadate, le titanate, on réalise la production des sulfures de tungstène, de vanadium, le titane. Il est remarquable que le chromate d'ammoniaque, pourvu qu'on opère à l'abri de tout contact de l'air, donne non point la chromite, mais le sulfure de chrome. Ce dernier fait peut indiquer que la réaction admise pour la production de vert de chrome par le chromate de potasse n'est pas exacte et qu'il se fait en réalité du sulfure de chrome qui s'oxyde ensuite.

*Précipitation par le borax.* — Pour reproduire la boracite, M. Heintz[2] soumet à la fusion ignée un mélange de borate de magnésie, de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium.

M. Bourgeois a modifié le procédé : il projette du borax vitreux dans un creuset contenant du sulfate de magnésie et du chlorure de magnésium.

*Précipitation par la silice et par les silicates.* — Pour obtenir la willemite, M. Gorgeu[3] soumet à la chaleur un mélange d'une partie de silice hydratée avec 30 parties d'un mélange intime de 1 éq. de sulfate sodique et de $\frac{1}{3}$ éq. de sulfate de zinc. Le produit fondu de cette réaction, traité par l'eau bouillante, laisse insolubles des cristaux hexagonaux terminés par des rhomboèdres obtus. Ils sont transparents, positifs et éteignent la lumière polarisée parallèlement à leur longueur comme la willemite. Leur dureté 5,5, leur densité 4,25 sont les mêmes que celles du produit naturel. Enfin ils ont la même composition.

[1] *La Nature*, t. XXXVI, p. 32, 13 déc. 1890.
[2] *Poggendorf's Annalen*, t. CX, p. 613, 1860.
[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 38, 1887.

Pour obtenir la tridymite artificielle M. de Kroutschoff a eu l'idée[1] de se servir du magma basaltique fondu comme d'un dissolvant minéralisateur de la silice. Dans ce but, deux séries d'expériences furent entreprises.

Dans les unes, des fragments de roche riches en quartz furent soumis, pendant un temps variant de une à six heures, à l'action d'un basalte ou d'un mélaphyre fondu ; dans les autres, des fragments de roches quartzeuses furent chauffés jusqu'à fusion partielle ou complète.

Dans les deux cas, l'auteur a obtenu des culots contenant de la tridymite.

M. de Kroutschoff annonce obtenir également la tridymite en traitant pendant six heures, par le basalte à néphéline de Rossterg fondu, un bloc d'albite laminaire de Zœblitz, en Saxe. La plaque mince taillée dans le culot vitreux, compacte comme une obsidienne, ne présente presque pas de particules feldspathiques inaltérées, mais beaucoup d'agrégats de tridymite écailleuse. Ceux-ci sont encadrés d'une zone de fines lamelles nettement hexagonales.

« La présence de la tridymite, ajoute l'auteur, dans certaines laves récentes (Krakatau) et anciennes s'explique aisément par ces synthèses. Il est d'ailleurs bien probable que la tridymite des laves récentes provienne directement de fragments de roches quartzifères arrachées et résorbées. »

D'après M. Gorgeu[2], on peut facilement obtenir l'oxyde de fer magnétique cristallisé en faisant agir le fer métallique sur les sulfates alcalins fondus. Le fer passe d'abord en partie à l'état de sulfure double alcalino-ferreux et en partie à celui d'un ferrite de fer contenant deux à quatre fois plus de protoxyde que la magnétite. Si l'on prolonge l'action de la chaleur, on voit disparaître progressivement le sulfure et augmenter la proportion de ferrite de fer normale ; lorsque tout dégagement gazeux a cessé, et que, par suite, la masse fondue est devenue limpide, il n'y a plus de sulfure et l'eau bouillante isole la magnétite cristallisée. Le sulfure et le sulfite de soude fondu remplacent le sulfate avec avantage.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 33, 1887.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 174, 1887.

## § II. — EMPLOI DE BRASQUES RÉDUCTRICES

Une brasque réductrice n'est pas autre chose qu'un précipitant solide et combustible. Elle permet d'obtenir certains composés analogues à des minéraux de la nature.

Le carbonate de fer ou sidérose fondu dans un creuset brasqué de charbon ou dans un creuset de graphite se transforme en une fonte ressemblant plus ou moins au fer natif de Groënland [1].

Dans les mêmes conditions, le protoxyde de fer ou oligiste se transforme en magnétite.

M. Daubrée a publié une longue série de résultats qui lui ont été procurés par la fusion de roches silicatées dans des creusets brasqués de charbon. Le passage d'une partie du fer des silicates à l'état métallique a déterminé par contre-coup la production de nouveaux silicates et ceux-ci ont offert une intéressante ressemblance avec les minéraux péridotiques et pyroxéniques [2].

La réduction de la lherzolithe des Pyrénées a ainsi procuré de l'enstatite.

## § III. — EMPLOI D'UN PRÉCIPITANT GAZEUX

Les gaz sont aptes à servir de précipitants de voie sèche dans un très grand nombre de conditions, appartenant au chapitre actuel.

Deux ordres principaux de résultats peuvent se rencontrer suivant que le gaz donne le produit cherché comme résidu d'une extraction qu'il a opéré : c'est ce qui a lieu dans les cas de réduction — ou à l'inverse, qu'il entre en totalité ou en partie dans la constitution du produit solide; c'est le cas des oxydations de corps simples par la vapeur d'eau.

*Précipitation par l'hydrogène.* — La réduction du chlorure de fer par l'hydrogène n'a pas d'application immédiate à la minéralogie, puisque le fer chimiquement pur ne paraît pas se rencontrer

[1] M. Lawrence Smith a même émis l'opinion, d'ailleurs insoutenable selon nous, que les fers du Groënland sont un produit de réduction des minéraux ferrugineux du basalte par les lignites tertiaires.

[2] *Géologie expérimentale*, p. 517, 1879.

dans la nature. Mais il en est tout autrement en ce qui concerne la réduction simultanée, par ce même gaz, de mélanges divers de divers chlorures : il se produit alors des alliages dont les uns figurent parmi les minéraux et dont les autres paraissent avoir donné, par oxydation ultérieure, des oxydes complexes parfois importants.

C'est un sujet qui a occupé longtemps d'une manière spéciale M. Stanislas Meunier et sur lequel il convient de donner ici quelques détails.

L'auteur, préoccupé de retrouver le procédé en vertu duquel se sont produites les météorites les plus ordinaires et qui peut se résumer en affirmant que la fusion ignée n'y a point pris part, a apporté une attention toute particulière à l'observation des granules de fer nickelé qui sont disséminées dans leur substance.

Or, la forme même de ces grenailles conduit à la même conclusion que l'état de cristallisation confuse des silicates. On sait qu'en fondant un mélange de substances pierreuses et de substances métalliques, on obtient bien des grenailles disséminées dans une gangue pierreuse, mais ces grenailles se présentent sous la forme de sphérules comparables à du plomb de chasse, et d'autant plus régulières que leur volume est plus petit. C'est ce que montrent nettement les produits de fusion des météorites dont M. Daubrée a enrichi la collection du Muséum.

Cependant, loin d'être sphériques, les grains métalliques des météorites sont, au contraire, essentiellement anguleux et ramuleux ; dans beaucoup de cas, ils forment des enveloppes plus ou moins continues autour des éléments pierreux de la roche cosmique.

Il suffit pour s'en convaincre de jeter un coup d'œil sur des spécimens polis appartenant d'ailleurs aux types lithologiques les plus variés : aumalite, chantonnite, laiglite, lucéite, parnallite, mesminite, ménite, tadjérite, etc. Ainsi, dans les échantillons de la chute de Knyahinya (Hongrie), 9 juin 1866, qui appartiennent au type laiglite, on trouve en abondance des grenailles anguleuses et ramifiées qui, manifestement, comblent des vides laissés entre les fragments pierreux de cette roche grésiforme et contribuent à les cimenter entre eux. Le nombre est considérable de nodules lithoïdes plus ou moins entourées d'une ceinture métallique, et l'on

remarque, comme dans bien d'autres cas, que les mouches de sulfure (pyrrhotine) ont les mêmes allures que les grains de fer.

D'ailleurs, on ne voit jamais de grenailles dans l'intérieur des éléments pierreux, à moins qu'ils ne soient fissurés.

Dans des échantillons de la chute de Beuste (Basses-Pyrénées), 1859 (chantonnite), de celle de Claywater, Wisconsin, 26 mars 1865 (ménite), et de celle de Washington County (aumalite), on voit des grenailles filamenteuses, sensiblement rectilignes, de plus de 2 centimètres de longueur. Cangas de Onis (Espagne), 6 décembre 1866 (mesminite), en a une en forme de larme qu'on peut rapprocher des précédentes.

Enfin, dans une foule de pierres, les globules silicatés sont enveloppés d'une couche mince de métal dont la section est pour ainsi dire capillaire. C'est ce que montrent entre autres : Harrisson County (Kentucky), et Aldsworth (Angleterre), 5 août 1835 (toutes deux du type laiglite), Mezo-Madaras (Autriche), 4 septembre 1852 (parnallite), etc.

Les coupes transparentes préparées pour le microscope, permettent d'apprécier nettement les relations mutuelles de la pierre et du métal et confirment, en les précisant, les remarques précédentes.

Il ne faut d'ailleurs pas oublier que les météorites pierreuses et spécialement celles qui sont très riches en métal libre, peuvent contenir des fragments de fer nickelé tout différents des grenailles qui nous occupent et qui y ont été amenés comme les fragments pierreux eux-mêmes. Comme ceux-ci, ces débris métalliques sont souvent enveloppés par les grenailles. C'est un fait sur lequel on a insisté dès 1872 à propos de la structure et du mode de formation de la logronite[1].

En résumé, la disposition des grenailles est telle, dans les météorites dont il s'agit, qu'il est clair qu'elles sont de formation postérieure à celle de la gangue pierreuse qui les renferme.

On va voir que l'expérience est venue confirmer cette opinion d'une manière complète. Mais, pour en bien comprendre toute la portée, il est nécessaire de se rappeler que la composition des

[1] STANISLAS MEUNIER. *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1547.

grains métalliques des météorites pierreuses est rigoureusement celle des fers météoriques proprement dits.

Il résulte de là que les expériences de synthèse relatives aux grenailles doivent être précédées d'études ayant pour objet l'imitation des fers et celles du squelette métallique des masses qualifiées de *lithosidérites*. C'est ce qui sera fait ici.

On sait que, soumis à l'analyse élémentaire, les fers météoriques se présentent comme résultant surtout de l'association du nickel au fer en proportion variable.

Si on les étudie par des procédés plus délicats, si, en d'autres termes, on en réalise l'analyse minéralogique ou immédiate, on constate que ces masses comprennent plusieurs alliages nettement définis, déterminés par divers chimistes et que l'auteur a lui-même examinés d'une manière très attentive[1].

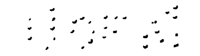
Ces alliages, loin d'être mélangés au hasard dans un même fer, y sont associés suivant des lois fixes qui déterminent sur une surface polie, traitée par un acide, l'apparition de réseaux géométriquement réguliers connus sous le nom de *figures de Widmannstætten*.

Les manipulations auxquelles les fers météoriques ont été soumis par divers expérimentateurs n'ont pas tardé à montrer que ces roches cosmiques sont profondément désorganisées par le fait d'une fusion pure et simple, quelle que soit la lenteur du refroidissement subséquent. Cette opération y fait naître la structure confuse caractéristique des masses, qui ayant été, comme la météorite de Deesa, injectées par fusion au travers de roches superposées, ont reçu la qualification générique de météorites éruptives.

Il est donc nécessaire de rechercher une méthode propre à fournir, autrement que par fusion, des alliages de fer et de nickel semblables à ceux des météorites. Comme on voit, c'est exactement l'obligation où l'on se trouve lorsqu'on veut imiter les minéraux renfermés dans les filons métallifères, et on a eu à diverses reprises l'occasion de signaler un véritable caractère filonien chez des météorites de types très divers.

[1] Stanislas Meunier, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. XVII, p. 5, 1869.





En conséquence, il a paru que pour résoudre le problème qui nous occupe il fallait s'inspirer de la méthode qui a si efficacement servi à dévoiler les conditions de formation de certains filons terrestres et en première ligne des filons stannifères. En d'autres termes, il fallait rechercher parmi les agents volatils capables de donner lieu à des concrétions métalliques, ceux dont les caractères intimes des masses à reproduire peuvent trahir l'ancienne activité. On sait, en effet, que, dans ses études sur les amas de minerai d'étain, M. Daubrée[1] a conclu de la présence constante de composés fluorés, tourmaline, topaze, mica, à l'intervention primitive du fluor comme moteur de l'étain lui-même ; et il n'est pas nécessaire de rappeler comment il a su tirer de l'expérimentation synthétique la confirmation de ces vues.

Or, cela étant posé, on reconnaît parmi les nombreuses substances signalées par l'analyse dans la composition des fers météoriques des corps auxquels il est naturel d'attribuer un rôle minéralisateur et qui apparaissent comme de simples résidus affirmant l'existence passée d'agents qui ont à peu près disparu.

Nous faisons allusion à l'hydrogène et au protochlorure de fer.

L'hydrogène existe, comme on sait, à l'état d'*occlusion* dans la plupart des fers météoriques. C'est Graham qui, dans le fer de Lenarto, l'a décelé pour la première fois[2], et la découverte du savant anglais a été confirmée depuis par un grand nombre de chimistes et pour un très grand nombre de fers différents.

Le protochlorure de fer a été signalé sous la forme cristalline au milieu même de deux masses de fer, par M. Lawrence Smith[3], et il est très ordinaire de trouver le chlore dans le métal cosmique.

D'après ce que nous savons à l'égard de l'occlusion, on est autorisé à penser que l'hydrogène représente un témoin de l'atmosphère même au sein de laquelle le fer s'est constitué. D'un autre côté, le protochlorure de fer étant décomposé au rouge par l'hydrogène, on peut admettre que ce qu'on en trouve a simple-

[1] *Annales des mines*, 3e série, t. X, p. 65, 1841. — Voir plus loin, p. 239 du présent volume.

[2] *Proceedings of the royal Society*, t. XV, p. 520.

[3] *Mineralogie and chemistry*, p. 275.

ment échappé à la décomposition et représente la combinaison même d'où le fer a été tiré pour prendre l'état métallique. Il importe à ce point de vue de bien remarquer que le chlorure ferreux n'a pu être introduit dans les météorites postérieurement à leur formation : outre qu'il ne saurait exister sur la terre, où des actions oxydantes le détruiraient immédiatement, le gisement des cristaux découverts par M. Smith ne laisse aucunement douter de leur contemporanéité avec la consolidation du métal lui-même.

Ces remarques font envisager l'origine des fers météoriques sous un jour tout nouveau qui ne doit cependant pas faire oublier que certains d'entre eux, tels que la brèche de Deesa, citée plus haut, ont manifestement passé par l'état de fusion.

Depuis les travaux de M. Peligot[1], la réduction du protochlorure de fer ou du chlorure de nickel au rouge par l'hydrogène n'a rien de nouveau et l'expérience est devenue classique; mais on ne savait pas si le mélange des deux chlorures formerait des alliages. S'il en devait être ainsi, on ignorait si ces alliages auraient de l'analogie avec les fers nickelés météoritiques.

Or, à ce double point de vue, le succès des expériences de M. Stanislas Meunier a été complet.

L'auteur a d'abord reconnu que le mélange des chlorures de fer et de nickel donne, par réduction dans l'hydrogène, des alliages parfaitement définis et parfois même admirablement cristallisés. On n'a pas fait l'analyse de toutes les combinaisons que l'on peut ainsi obtenir, mais il y a lieu de signaler l'aspect très différent sous lequel se présentent des alliages très voisins, les uns de la tænite météoritique, les autres de la kamacite.

Pour obtenir ces alliages, il suffit d'opérer sur des proportions convenables des deux chlorures élémentaires. La tænite artificielle ($Fe^6Ni$), produite dans une cornue de porcelaine de 250 grammes, s'est développée en cristaux aciculaires de 4 à 5 centimètres de long sur 1 millimètre de grosseur. Ce sont évidemment des cubes déformés et l'on observe à leur sommet des troncatures qui devront être examinées de plus près. Cette forme de la tænite se

[1] *Comptes rendus*, t. XIX, p. 670, 1844.

rapproche de celle qu'elle affecte dans la masse même des fers météoriques où la décèle l'expérience de Widmannstætten.

La kamacite artificielle ($Fe^{11}Ni$) est, au contraire, finement grenue et dès maintenant on peut reconnaître que chaque alliage offre, dans les mêmes conditions de formation, un grain particulier. Les uns sont en petits mamelons hémisphériques hérissés de cristaux; d'autres en lamelles triangulaires régulièrement groupées; d'autres en fines aiguilles disposées en dendrites ou en feuilles de fougère; d'autres très riches en nickel, en masses contournées à peine cristallines, etc. On a constaté pour ces alliages des solubilités différentes dans les acides et qui sont d'autant moins faciles que la proportion de nickel est plus grande.

Mais l'imitation des alliages météoritiques, quelque parfaite qu'elle ait été, laissait encore une grande partie du problème sans solution, car il importait extrêmement de les préparer en contact les uns avec les autres, présentant le mode si remarquable d'association mutuelle qu'ils affectent dans la nature.

Dans ce but, l'auteur a opéré de deux manières : d'abord la réduction par l'hydrogène s'est opérée sur un mélange très inégal des deux chlorures, et il s'est produit simultanément des alliages très divers qui, dans quelques portions du tube, se sont mélangés sans donner lieu toutefois à une association régulière comparable à celle de tant de fers météoriques.

Dans une seconde série d'essais, des alliages définis, obtenus comme il a été dit plus haut, ont été placés dans un tube où devait se produire un second alliage et, comme il fallait s'y attendre, la superposition s'est faite d'une manière complète. Des aiguilles de tænite ont été ainsi partiellement empâtées dans un alliage tout différent, d'une structure dendritique remarquable. L'ensemble a donné, par la méthode ordinaire, les linéaments d'une vraie figure de Widmannstætten. On conserve au Muséum un échantillon très satisfaisant de cette synthèse des fers météoriques.

Un des types de météorites dont l'origine paraît le plus difficile à expliquer est celui des lithosidérites, masses constituées par un réseau métallique renfermant dans ses mailles des particules pierreuses plus ou moins volumineuses. A ce type appartiennent

le célèbre fer de Pallas, les masses recueillies à la surface du désert d'Atacama, celles de Brahin, de Lodran, etc.

Examinées au point de vue minéralogique, ces météorites consistent généralement en matériaux de nature péridotique et pyroxénique, enveloppés de couches grossièrement concentriques d'alliages de fer et de nickel.

Examinées au point de vue géologique, elles présentent au plus haut degré, comme on l'a fait voir antérieurement[1], les caractères de structure que l'on retrouve sur la terre chez maints produits concrétionnés et spécialement chez les brèches plombifères, connues au Hartz sous le nom de *filons en cocardes*. La conclusion logiquement tirée de ces observations est que les météorites en question reconnaissent une origine vraiment filonienne. Les lithosidérites *concrétionnées* doivent en conséquence être distinguées, quant à leur mode de formation, des masses injectées dont la brèche de Deesa a fourni l'exemple le plus complet.

La reproduction réalisée précédemment des principaux alliages qui entrent dans la constitution des météorites a encouragé l'auteur à rechercher si les métaux réduits comme il vient d'être dit auraient de la tendance à envelopper et même à cimenter entre eux des fragments de roches convenablement disposés. Or il résulte d'expériences répétées que c'est avec la plus grande facilité qu'on recouvre des grains de péridot ou des fragments de dunite d'un enduit absolument continu d'alliages variés de fer et de nickel. En brisant ensuite les échantillons, on reconnaît que la concrétion métallique a parfois pénétré dans les fines fissures et cette disposition reproduit exactement l'un des traits les plus intéressants de la météorite de Brahin, dont un remarquable échantillon est conservé au Muséum.

En prolongeant suffisamment l'expérience, on arrive ainsi à empâter complètement les grains lithoïdes dans une masse métallique, de façon à obtenir un ensemble dont la structure bréchiforme rappelle à première vue les météorites concrétionnées qui viennent d'être citées. Toutefois, en général, la ressemblance n'est pas absolument parfaite, l'expérience de Widmannstætten ne

[1] Stanislas Meunier, *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 588, 1872.

donnant pas de figures concentriques à chaque grain pierreux, Pour obtenir cette identité, il faut, appliquant ce qui a été dit pour les fers, replacer à diverses reprises, dans le milieu incrustant, alimenté successivement de mélanges divers des deux chlorures, les mêmes échantillons de roches. Il se fait alors autour de ceux-ci des dépôts superposés d'alliages variés. Dans ces conditions, il suffit d'un peu de patience pour obtenir des *fac-similés* complets des roches cosmiques.

Si l'on se rappelle ce que nous disions précédemment des caractères offerts par les grenailles métalliques disséminées dans les météorites pierreuses, on reconnaîtra que leur origine, postérieure à celle des minéraux lithoïdes qui leur sont associés, suppose les mêmes conditions générales que la concrétion du squelette des lithosidérites.

C'est pourquoi l'auteur a cherché si les résultats relatifs à celles-ci ne s'étendraient pas également aux premières. Or, l'expérience confirme cette prévision.

Que l'on place dans un tube de porcelaine de petits fragments de péridot bien tassés et qu'on détermine dans leur voisinage la réduction par l'hydrogène d'un mélange de protochlorure de fer et de chlorure de nickel, on reconnaîtra, après refroidissement, en polissant une surface plane, au travers de la brèche cimentée par le métal, que l'alliage s'y est insinué en grenailles impossibles à distinguer des grenailles métalliques des météorites.

Toutefois, avant d'appliquer ce résultat à l'histoire de celles-ci, il fallait lever une difficulté très considérable, au moins en apparence.

On a vu, en effet (v. *Antè.*, p. 131), que si un fragment d'aumalite ou de lucéite ou de laiglite, etc., est porté, même pendant peu de temps, à la température rouge, il subit une transformation métamorphique, devient noir et prend tous les caractères de la tadjérite[1]. Il résulte de là que, soumise à l'expérience qui permet d'imiter les syssidères concrétionnées, toute météorite grise se transformera, et par conséquent ce n'est pas ainsi que l'aumalite, la lucéite, etc., se sont chargées des grenailles métalliques qui les remplissent.

[1] Stanislas Meunier, *Comptes rendus*, t. LXXI, p. 771, 1870.

Il fallait donc voir si l'on pourrait baisser la température de l'expérience sans cesser de déterminer la réduction des métaux. Or, l'auteur a constaté, par des essais faits successivement à des degrés thermométriques de moins en moins élevés, que, bien avant le rouge, la réduction est très abondante. Le tube de porcelaine étant placé dans un bain de sable, on a obtenu le fer métallique en même temps qu'un petit fragment de lucéite se maintenait avec sa couleur blanche primitive. A 500 degrés, l'expérience marche très nettement et il ne faudrait évidemment que du temps pour obtenir un résultat complet. A 300 degrés et même au-dessous, le protochlorure de fer, traité par l'hydrogène dans un bain d'huile, dégage beaucoup d'acide chlorhydrique. Le résidu abandonne ensuite à l'aimant des grains magnétiques, mais il n'est pas absolument sûr que le métal soit libre. En tout cas, il serait enveloppé de ces sous-chlorures mal définis dont la formation précède l'isolement au fer et qui en masquerait les propriétés caractéristiques. On n'a pas poursuivi l'étude de ce résultat parce qu'il n'est pas nécessaire de supposer une température aussi basse dans le milieu où les météorites se sont constituées.

La conclusion générale d'une série d'expériences réalisées par M. Stanislas Meunier et dont l'exposé fera partie du chapitre suivant, c'est que les types les plus fréquents de roches météoritiques se sont constitués, en dehors de tout phénomène de fusion, simplement par voie de concrétion, aux dépens de vapeurs réagissant les unes sur les autres. Cette doctrine, étayée à la fois sur des observations relatives à la structure intime des météorites et sur des expériences synthétiques ayant procuré la reproduction des principaux minéraux contenus dans les pierres tombées du ciel, s'étend dans la pensée de l'auteur aux masses terrestres qui leur sont lithologiquement comparables, et avant tout aux roches péridotiques et pyroxéniques comme les dunites, les dolérites à fer natif et les brèches silicatées magnésiennes qui font la gangue du platine natif dans l'Oural, à la Nouvelle-Zélande et à Bornéo.

A l'égard de ces dernières roches, dont M. Daubrée s'est attaché à démontrer les analogies avec les météorites [1], M. Stanislas Meu-

[1] *Géologie expérimentale*, p. 523, 1879.

nier se croit aujourd'hui en possession d'arguments nouveaux, concordant avec ceux qu'il a déjà fait valoir pour témoigner en faveur de l'origine par concrétion, opposée à la production par fusion. Il s'agit d'une synthèse, qui paraît complètement satisfaisante, de l'alliage singulier auquel Breithaup proposait d'appliquer la dénomination d'*Eisenplatin* et qui, renfermant de 12 à 19 p. 100 de fer, joint à l'inaltérabilité du platine les propriétés magnétiques du fer.

Il faut rappeller d'abord qu'Henri Sainte-Claire Deville et Debray[1], puis M. Daubrée[2], ont obtenu par fusion des alliages de fer et de platine renfermant les deux composants dans la proportion voulue et possédant les caractères physiques dont il s'agit. Mais on conçoit quel intérêt il y avait à tenter la même synthèse, en opérant par condensation de vapeurs, c'est-à-dire par le même procédé qui a fourni aussi le pyroxène magnésien, le péridot et tous les alliages météoritiques de fer et de nickel. Il ne faut pas perdre de vue, à cet égard, que le platine est disposé dans les roches qui le renferment comme les minéraux métalliques dans les météorites, c'est-à-dire en granules ramuleux dans les interstices des éléments lithoïdes. Or, l'exceptionnelle infusibilité du platine rend tout particulièrement difficile de comprendre une semblable asssociation par voie de fusion : si l'on fondait la roche, il est évident que les silicates seraient liquéfiés bien avant tout commencement de ramollissement des granulations métalliques, et si le tout était fondu, le refroidissement donnerait d'abord des sphérules de métal autour desquelles se solidifieraient les substances pierreuses, ce qui est manifestement l'inverse de ce que présente la nature.

La question était donc de savoir si le chlorure de platine et le chlorure de fer étant simultanément réduits par l'hydrogène à une température extrêmement inférieure à celle de la fusion de ces métaux, ceux-ci contracteraient ensemble une combinaison du genre de l'*Eisenplatin*. Déjà Boussingault, il y a de longues années, a préparé par une méthode analogue une matière renfer-

[1] *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1139, 1862.
[2] *Géologie expérimentale*, p. 119. — Voir ci-dessus, p. 150.

mant du platine et du fer[1]; mais celle-ci, noire, pulvérulente et pyrophorique, n'a aucun rapport avec le minéral naturel, et ce précédent aurait pu faire *a priori* douter du succès de l'entreprise.

Les choses étant disposées à peu près comme pour la préparation synthétique de la tænite, de la kamacite et des autres alliages météoritiques[2], on a soumis un mélange de 5 parties de bichlorure de platine et de 1 partie de protochlorure de fer à l'hydrogène pur et sec dans un tube de porcelaine, simplement chauffé au rouge par un feu de charbon de bois. Quand tout dégagement d'acide chlorhydrique eut cessé, on laissa l'appareil refroidir lentement et l'on en retira une substance métallique, tuberculeuse, ayant l'éclat et la couleur du platine, cohérente et se brisant en fragments irréguliers : de toutes parts, au microscope, on y voit des facettes cristallines, octaédriques ou cubiques, de très faibles dimensions.

Loin d'être pyrophorique, comme le produit de Boussingault, cette substance résiste, sans altération aucune, soit à l'acide chlorhydrique, soit à l'acide azotique bouillants. En même temps elle est faiblement, mais très nettement magnétique, et, ce qui achève sa ressemblance avec l'*Eisenplatin*, certains de ses grains présentent des pôles, dont les uns sont attirés et les autres repoussés par la même extrémité du barreau aimanté.

Dans des expériences où le courant de gaz réducteur avait été trop rapide, il s'est fait, en quelques parties du tube, une séparation des chlorures qui sont inégalement volatils : tels points contenaient du platine sensiblement dépourvu de fer, et tels autres de petits grains noirs de fer à peu près pur. C'est la reproduction d'un fait naturel : maintes pépites de platine ne contiennent pas de métal magnétique, et les oxydations ultérieures, concomitantes à la serpentinisation, ont transformé le fer natif en fer oxydulé.

Il est d'ailleurs bien facile de produire l'alliage de fer et de platine sous la forme de squelette métallique, cimentant ensemble des grains pierreux, péridotiques ou autres, exactement comme on

[1] *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LIII, p. 441.
[2] Stanislas Meunier, *Savants étrangers*, t. XXVII, n° 5.

obtient les alliages de fer nickelé avec la situation qu'ils ont dans les météorites ; par conséquent, les traits essentiels du gisement du platine au sein des roches magnésiennes sont imités, en même temps que l'ensemble des caractères physiques et chimiques de cette très intéressante espèce minérale.

Bien d'autres synthèses par l'hydrogène pourraient être mentionnées.

En soumettant à haute température le chlorure d'argent à l'hydrogène on détermine, comme Durocher l'a montré [1], le dépôt d'argent métallique cristallisé.

Sous l'influence d'un courant lent d'hydrogène, le sulfure de cuivre est décomposé, le métal s'isole en fils très déliés, ainsi que l'a fait voir M. Margottet [2].

Le même auteur a décrit en même temps un procédé de reproduction artificiel de l'argent filiforme qui consiste à réduire par un courant lent d'hydrogène pur et sec du sulfure d'argent maintenu dans un bain de vapeur de soufre à 440 degrés, c'est-à-dire fort au-dessous de son point de fusion.

« L'argent métallique se présente au début de l'opération, dit l'auteur, sous forme de petites aigrettes implantées à la surface des cristaux de sulfure ; la réduction continuant, les aigrettes deviennent des fils qui s'allongent et grossissent par un mécanisme encore inexpliqué aux dépens de l'argent sans cesse mis en liberté par l'hydrogène ; au bout de quelque temps, ils présentent l'aspect de rubans contournés en spirale, entremêlés de petits fils ressemblant à des cheveux d'une extrême finesse, le tout supporté par des cristaux de sulfure ayant conservé leur forme primitive. Ce phénomène rappelle assez la formation des serpents de Pharaon par la combustion du sulfocyanure de mercure. »

Il convient d'ajouter que l'argent ainsi mis en liberté ne présente aucune trace de cristallisation et a tout à fait l'apparence du métal étiré à la filière. Quand on arrête la réduction avant que les cristaux aient disparu, ce qui demande beaucoup de temps lorsqu'on n'élève pas la température au-dessus de 440 degrés, on

[1] *Compte rendus*, t. XXXII, p. 823, 1851.
[2] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.

obtient des échantillons qui reproduisent exactement les associations du sulfure d'argent avec l'argent filiforme si fréquemment rencontrées dans les gisements naturels.

L'argent filiforme prend aussi naissance quand le sulfure d'argent est maintenu au rouge vif dans un courant d'azote pur et sec, mais la production est beaucoup moins rapide encore.

Ajoutons que M. Margottet a pu, sans modifier le résultat de l'expérience, substituer le séléniure ou le tellurure au sulfure d'argent d'abord employé.

La réduction par l'hydrogène du tellurure d'or ou des tellurures doubles d'or et d'argent chauffés au rouge dans un tube de porcelaine, a procuré à M. Margottet des cristallisations d'or en fils très fins ressemblant à certaines variétés naturelles[1].

*Précipitation par l'oxyde de carbone.* — Les faits qui viennent d'être exposés et qui, comme on l'a vu, éclairent certains détails de la géologie des météorites, paraissent aussi de nature à élucider une importante question qui concerne notre propre globe. Il s'agit de l'origine des roches à fer natif du Groënland, roches dont les grenailles métalliques ont rigoureusement les caractères de forme et de situation relative des grenailles météoritiques. Ici encore l'observateur est en présence de particules de fer anguleuses, ramifiées, évidemment non fondues. Même lorsque de loin on croit apercevoir, dans la dolérite, des grenailles bien rondes, si on les examine à la loupe, on reconnaît qu'elles sont constituées par des éléments anguleux associés à des minéraux silicatés, disposition incompatible avec l'hypothèse d'une fusion.

Cette remarque interdit de voir, comme on l'a fait dans les masses groënlandaises, le produit de la réduction des basaltes par les lignites tertiaires au travers desquelles elles ont fait éruption. Et il faut ajouter qu'on arrive à la même conclusion quand on compare la portion silicatée de ces roches métalliques, soit aux dolérites ordinaires qu'elles reproduisent exactement, soit au résidu de la réduction du basalte par le charbon dont elles diffèrent à tous égards.

Cependant l'analogie intime des grenailles groënlandaises avec les grenailles météoritiques ne doit pas faire oublier une différence

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.

profonde au point de vue chimique. Le métal terrestre, nickelifère comme le métal cosmique, se distingue de lui, ainsi que M. Lawrence Smith et d'autres chimistes l'ont montré, par la forte proportion de carbone qu'il renferme à l'état de combinaison, de telle sorte qu'on peut le considérer comme une véritable fonte naturelle.

Ce fait intéressant avait d'abord été signalé par M. Shepard, à propos du fer de Niakornak qui, primitivement classé avec les météorites, appartient évidemment à notre globe.

De pareilles particularités de composition tenant nécessairement aux conditions mêmes dans lesquelles la concrétion métallique, s'est opérée, M. Stanislas Meunier a cherché à produire artificiellement un métal qui, pour la composition aussi bien que pour la forme extérieure et la structure interne, fut semblable à la fonte naturelle d'Ovifak et de Waigatt.

L'auteur a été dirigé dans la disposition des expériences par les considérations développées plus haut à l'occasion de la synthèse des fers météoriques et spécialement par cette remarque que si le fer groënlandais est aussi riche, au moins, en chlorures que le métal cosmique, cependant la chaleur rouge n'en chasse pas d'hydrogène comme elle en extrait en celui-ci, mais un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone où ce dernier gaz prédomine beaucoup.

C'est donc à l'oxyde de carbone qu'il fallait avoir recours pour réduire le mélange de protochlorure de fer et de chlorure de nickel placé, comme lors des expériences antérieures, dans un tube de porcelaine où des fragments de roches avaient été préalablement disposés.

Par ce mode opératoire, un métal a été produit et il a été facile d'y reconnaître la présence d'une grande quantité de carbone combiné : c'est donc un fer carburé ou une *fonte*. Celle-ci, riche en nickel, s'est présentée sous les formes obtenues pour les alliages déjà étudiés, c'est-à-dire : en filaments placés entre les fragments rocheux et les agglutinant entre eux ; en grenailles dans les interstices des pierres ; en végétations ramuleuses ; en enduits continus sur tous les corps placés dans le tube et sur les parois internes de celui-ci ; enfin en petits boutons grossièrement sphé-

roïdaux dont l'examen paraît spécialement intéressant. En effet, outre que, pour la forme générale, ces boutons rappellent, à une échelle presque microscopique, les gros blocs recueillis à Disko par M. Nordenskiold, on y reconnaît une structure vermiculée due à l'alternance des particules métalliques et des particules charbonneuses, structure qui, rigoureusement semblable à celle de la grande plaque polie de fer d'Ovifak, que l'on peut voir dans la galerie de géologie du Muséum, n'a jamais été signalée dans les fers météoriques.

Ces résultats conduisent, quant à l'origine des fers du Groënland, à une opinion très différente de celle qui a été généralement adoptée. Elle consiste à croire que les roches à fer natif représentent des échantillons de couches très profondes de notre globe.

Quant au mécanisme de leur sortie, on peut le comprendre très simplement si l'on se rappelle qu'elles ne forment en définitive que des blocs plus ou moins volumineux, mais limités, empâtés dans du basalte absolument ordinaire; disposition qui avait conduit d'abord M. Nordenskiold à y voir une « eukrite » tombée du ciel dans la roche plutonique fondue. Il suffit donc d'admettre que ce basalte sortant des profondeurs comme il a fait partout, a pu exceptionnellement arracher des fragments d'une assise à fer natif et les charrier sans les fondre jusqu'aux régions superficielles. C'est exactement la reproduction de ce qui a eu lieu si souvent pour le péridot, pour la dunite et pour le granit, amenés au jour par les basaltes qui ne les ont pas résorbés.

Si l'on admet cette opinion, on voit que l'étude des météorites, en nous révélant le procédé par lequel les grenailles métalliques se sont concrétionnées dans les roches d'Ovifak, contribue d'une manière des plus efficaces à la connaissance de notre propre globe. C'est un exemple de plus des secours mutuels que se prêtent les différents chapitres de la géologie comparée.

*Précipitation par l'hydrogène sulfuré.*— On a hésité longtemps avant d'être fixé sur la nature du sulfure métallique (troïlite) qui se présente dans un très grand nombre de météorites. A la suite de M. Lawrence Smith, la plupart des chimistes pensaient que cette substance consiste en protosulfure de fer. Des analyses directes et des expériences sur l'action réductrice exercée par les

sulfures sur les dissolutions métalliques ont prouvé à M. Stanislas Meunier, il y a plus de vingt ans, que la troïlite a, en réalité, la même composition que la pyrrhotine nickelifère terrestre[1].

Le fer de Sainte-Catherine, en fournissant de la troïlite en quantité inconnue jusque-là, est venu lever tous les doutes et donner raison complète aux résultats que l'auteur avait publiés[2].

Or, c'est par l'étude de ce même fer que le même expérimentateur a été conduit à réaliser la reproduction synthétique de la pyrrhotine météoritique. Une coupe polie au travers de la masse brésilienne fait voir qu'elle consiste en une brèche métallique cimentée après coup par le sulfure. Il est même légitime de supposer que le sulfure a été produit par un agent convenable aux dépens du fer lui-même, dont l'état corrodé est manifeste à première vue.

L'agent de corrosion qui paraît le plus propre à produire ce résultat est l'hydrogène sulfuré à haute température : de petits fragments de fer pur ou allié de nickel ont été placés dans une cornue de terre et soumis pendant plusieurs heures à l'action simultanée de la température rouge et d'un courant continu d'hydrogène sulfuré. Après refroidissement, les fragments métalliques étaient incrustés de pyrrhotine et plusieurs d'entre eux étaient même cimentés ensemble par cette substance. La pyrrhotine ainsi produite a toutes les propriétés physiques et chimiques du composé naturel.

En opérant sur de la fonte de fer, MM. A. Levallois et Stanislas Meunier ont même produit une association de pyrrhotine et de graphite analogue à celle qu'on observe dans diverses régions du fer météorique de Sainte-Catherine.

Parmi les sulfures météoritiques, le plus caractéristique parce qu'il ne fait plus partie au moins jusqu'ici de la minéralogie terrestre est sans doute la daubréelite. C'est un composé où le fer et le chrome sont combinés au soufre et qui, entrevu par Shepard qui l'appelait scheiberrite, puis par de Haidinger qui l'appelait shepardite, a été bien étudié par Lawrence Smith. Sa constitution est celle du fer chromé où le soufre remplacerait l'oxygène.

La synthèse expérimentale de ce composé intéressant avait d'au-

[1] *Cosmos*, livraison du 18 janvier 1868 et *Comptes rendus* du 16 mars 1874.

[2] Voir le Mémoire de M. Daubrée, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 482, 1877.

tant plus d'importance que son association avec les alliages de fer nickelé et avec la pyrrhotine indique l'intervention, lors de sa production naturelle, d'un ensemble de réactions compatibles avec celles qui ont produit ces autres substances. Le succès obtenu paraît confirmer l'opinion, déjà exprimée ci-dessus, que la fusion sèche n'est pas la voie par laquelle ont pris naissance les fers météoriques typiques, reconnaissables aux belles figures dites de Widmannstætten qu'y dessinent les acides sur des surfaces polies. En d'autres termes, c'est par le moyen de réactions gazeuses que la daubréelite se produit artificiellement avec toutes ses propriétés naturelles.

M. Stanislas Meunier a obtenu la daubréelite :

1° En traitant au rouge par l'hydrogène sulfuré un mélange en proportions favorables de protochlorure de fer et de sesquichlorure de chrome ;

2° En traitant de la même façon le fer chromé bien pulvérisé ;

3° En traitant, toujours par le même agent gazeux, un alliage convenable de fer et de chrome.

C'est cette dernière méthode qui fournit le résultat le plus satisfaisant.

Nous aurons l'occasion (p. 246) de décrire l'alliage métallique dont il s'agit[1] et de signaler la grande facilité avec laquelle il procure, par simple oxydation dans la vapeur d'eau à la température rouge, la synthèse complète du fer chromé.

L'auteur a opéré sur des feuilles métalliques très souples et très cohérentes produites sur la paroi interne des tubes de porcelaine par la réduction à l'hydrogène pur du mélange des chlorures de fer et de chrome. L'alliage y est mélangé d'un excès de fer métallique qu'on aurait pu enlever à l'aide d'un acide, mais dont la présence n'avait ici aucun inconvénient.

Après l'expérience les feuilles métalliques n'ont pas perdu leur forme, mais elles sont devenues plus foncées en couleur et sont extrêmement fragiles. A la loupe et mieux au microscope on y reconnaît une structure entièrement cristalline et la coexistence de deux substances que leur nuance distingue aisément l'une de

[1] *Comptes rendus*, t. CX, p. 424, 1890.

l'autre. L'une est à reflet bronzé et présente en divers points des contours hexagonaux bien nets : c'est de la pyrrhotine; l'autre est en grains plus petits et parfaitement noirs. Ce mélange soumis à l'acide chlorhydrique chaud fournit un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré et toute la pyrrhotine est bientôt dissoute; il est remarquable que la liqueur contienne une notable proportion de chrome. Le résidu consiste en une fine poussière cristalline noire, qui renferme peut-être un peu de sesquisulfure de chrome, mais qui est avant tout formée par la daubréelite cherchée.

On a pu sans difficulté réunir plusieurs grammes de ce composé et en faire l'étude; il présente tous les caractères de la daubréelite naturelle, provenant du fer météorique de Cohahuila et donnée au Muséum par Lawrence Smith. Sauf une couleur plus foncée due à une plus grande finesse des grains, l'aspect est le même; la densité est sensiblement égale à 5. Au chalumeau il est facile de reconnaître la présence simultanée du chrome, du fer et du soufre. Après calcination la matière devient sensiblement magnétique; une perle de sel de phosphore se colore en vert intense; sur le charbon l'odeur de l'acide sulfureux est très sensible.

La solution dans l'acide azotique a permis des dosages du soufre sous la forme de sulfate de baryte, et du fer, sous la forme de sesquioxyde. Le chrome a été évalué par différence. Les résultats sont tout à fait voisins de ceux que réclame la formule Fe S, $Cr^2$ $S^3$ proposée par Lawrence Smith. Les voici :

| | | Calculé. |
|---|---|---|
| Soufre | 45.01 | 44.29 |
| Fer | 19.99 | 19.38 |
| Chrome (p. d.) | 35.00 | 36.33 |
| | 100.00 | 100.00 |

Au microscope, l'aspect de la substance est remarquablement identique à celui de la daubréelite météoritique : c'est une poussière dont les grains anguleux, mais irréguliers, ne présentent qu'exceptionnellement des modèles formés de cristalline. On voit des clivages très nets et très brillants qui réclameraient une étude spéciale.

Il y a lieu d'insister sur l'association de ce sulfure avec la pyrrhotine qui est son fidèle compagnon dans la substance des

fers météoriques : dans le fer de Cohahuila *un même rognon sulfuré* est mi-partie de daubréelite et de pyrrhotine. Il faut aussi noter, avec l'appui de l'expérience qui vient d'être décrite, la non-intervention des phénomènes de fusion dans la production des météorites métalliques. Un fer météorique à rognon de sulfure soumis à une température suffisante pour le rendre liquide perd tous ses caractères et, à supposer (*ce qui est contraire au fait*) qu'on arrive par un refroidissement lent à provoquer la liquation des divers alliages associés, toujours reste-t-il manifeste que les sulfures, très fusibles et relativement peu denses, se sépareront absolument du métal, formeront un enduit à sa surface et, dans aucun cas, ne se concentreront en nodule dans ses parties profondes.

Au contraire, une émanation gazeuse convenable, se faisant jour par une fissure dans la masse, chauffée fort au-dessous de son point de fusion, produira la cristallisation du sulfure : l'auteur a à cet égard des résultats positifs qu'il se réserve de publier. Pour le moment il suffit de constater que les faits précédents s'ajoutent à ceux qui concernent l'histoire des alliages de fer nickelé, celle du fer chromé et celle du platine ferrifère, pour permettre d'affirmer l'existence d'une catégorie très importante de roches de concrétion gazeuse, et non de fusion, représentée à la fois dans la série des météorites et dans l'épaisseur de la croûte terrestre.

*Précipitation par la vapeur de soufre.* — En faisant passer de la vapeur de soufre sur du silicate de plomb chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, M. Sidot a obtenu la galène en petits cubes extrêmement brillants[1].

*Précipitation par les fluorures.* — MM. Fremy et Feil ont repris sur une plus grande dimension l'expérience par laquelle H. Deville décomposait au rouge le fluorure d'aluminium par la silice. Ils ont obtenu comme lui des cristaux aciculaires biréfringents qu'ils rapportent au disthène.

[1] *Comptes rendus,* t. LXII, p. 999, 1865.

*Précipitation par la vapeur d'eau.* — C'est une des méthodes classiques de préparation de l'hydrogène que de faire passer de la vapeur d'eau sur des fils de fer chauffés au rouge. De Haldat a étudié l'oxyde ainsi produit et il a constaté qu'il consiste en magnétite.

En remplaçant le fer par le zinc, de Haldat a déterminé la cristallisation de l'oxyde de zinc.

La synthèse de la zincite a été également obtenue par Regnault[1] en décomposant au rouge la vapeur d'eau par le zinc : le produit est en cristaux hexagonaux offrant, outre les faces du prisme, celles du rhomboèdre primitif et de plusieurs rhomboèdres aigus.

L'aluminium traité au rouge par la vapeur d'eau donne des lamelles hexagonales de corindon.

[1] *Annales de physique et de chimie*, t. LXII, p. 350, 1861.

# CHAPITRE V

## MÉTHODES DE DOUBLE DÉCOMPOSITION DE VOIE SÈCHE

Le phénomène de la double décomposition qui par voie humide fournit tant de combinaisons à l'étude des chimistes a été transporté à la voie sèche où un grand nombre de réactions le reconnaissent comme cause déterminante. Nous aurons à distinguer ici, au point de vue du mode opératoire employé, le cas où les corps réagissants sont tous solides ou liquides et le cas où ils sont partiellement ou complètement gazeux. Au fond, les phénomènes sont les mêmes dans les deux cas, mais les appareils diffèrent beaucoup de l'un à l'autre.

### § I. — DOUBLES DÉCOMPOSITIONS SANS INTERVENTIONS DE GAZ OU DE VAPEUR

C'est à M. Manross que sont dues les premières synthèses par double décomposition ignée entre des corps fondus. Sa méthode, fructueuse entre ses propres mains, a fourni beaucoup de résultats aussi à ses continuateurs.

En fondant un mélange de sulfate de potasse et de chlorure de plomb, M. Manross a obtenu un culot, d'où un lessivage à l'eau bouillante sépare des cristaux d'anglésite ou plomb sulfaté[1]. En remplaçant le chlorure de plomb par le chlorure de baryum ou par le chlorure de strontiane, on prépare de même la barytine ou la célestine. Le même chimiste a obtenu des cristaux orthorhom-

[1] *Annalen der Chem. und Pharm.*, t. LXXXII, p. 348, 1852.

biques de karsténite identiques à ceux de la nature en fondant dans un creuset fermé un mélange de chlorure de calcium et de sulfate de potasse. Le résultat a encore été de la karsténite quand M. Manross a lessivé le culot produit par la fusion d'un mélange de chlorure de calcium, de sulfate de magnésie et de borax.

Un intéressant sulfure de ruthénium découvert par Wohler dans les sables platinifères et désigné sous le nom de laurite a été obtenu en octaèdres réguliers et en cubes par H. Sainte-Claire Deville et Debray[1]. Leur méthode, extrêmement simple, consiste à fondre au rouge vif un mélange de 1 partie de ruthénium métallique avec 10 parties de sulfure de fer et une partie de borax. Un lavage à l'acide chlorhydrique dissout l'excès de sulfure de fer et laisse à l'état de pureté le minéral recherché.

La fusion d'un mélange à équivalents égaux de chromate de potasse et de chlorure de plomb a fourni à M. Manross[2] la reproduction de la crocoïse.

Au cours de ses belles expériences de synthèse par l'évaporation lente et dissolvante, Ebelmen a constaté plusieurs fois la production de cristaux de platine très brillants sous la forme de dodécaèdres réguliers groupés à la façon des cristaux de cuivre natif.

Pour expliquer leur formation, l'auteur admet que les alcalis fondus sur les feuilles de platine sont entrés dans la constitution d'un platinate que le sable siliceux sur lequel était placée la capsule a ensuite décomposé. Le platine éliminé lentement s'est alors constitué en cristaux déterminables[3].

L'évidence des actions métamorphiques, d'où dérivent les minéraux si connus des minéralogistes comme caractérisant les blocs rocheux empâtés dans les laves de la Somma au Vésuve, a amené M. Bourgeois[4] à essayer les effets d'une méthode qui consiste à immerger des fragments calcaires dans le verre obtenu par la fusion des roches volcaniques ou du mélange de leurs éléments.

Ainsi, des morceaux de marbre furent projetés dans du basalte amené à l'état de fusion ignée; après dégagement de l'excès d'acide

[1] *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, t. II, p. 185, 1879.
[2] *Ann. der Chem. and Pharm.*, t. LXXXII, p. 348.
[3] *Recueil des travaux scientifiques de M. Ebelmen*, t. I, p. 210, 1855.
[4] *Annales de physique et de chimie*, t. XIX, et Thèse, 1883.

carbonique, le recuit fut réalisé avec les dispositifs n° 2 ou n° 3 de MM. Fouqué et Lévy (v. plus haut p. 156) et continué pendant un ou deux jours.

Tandis que la plupart des essais n'ont ainsi procuré que des cristallites d'augite, de péridot, de labrador et d'anorthite, une expérience où les proportions de chaux ajoutée étaient particulièrement favorables ainsi que les circonstances de recuit, a donné lieu à des cristaux bien nets de pyroxène, inattaquables aux acides, d'une belle nuance jaune d'or en lames minces. A ce pyroxène étaient associés de longs prismes un peu arborisés, polarisant à la façon de la néphéline, mais offrant des sections carrées constamment éteintes, signe caractéristique de la gehlénite.

L'auteur a de même examiné le résultat de l'introduction de fragments calcaires dans un verre de labrador obtenu artificiellement. Les produits sont alors assez variables suivant la température du recuit. Généralement on voit de beaux microlithes d'anorthite s'isoler dans une matière vitreuse ; souvent au milieu de ces microlithes feldspathiques apparaît, en petites quantités, un corps biaxe à polarisation énergique que M. Bourgeois se croit autorisé à considérer comme de la méïonite, laquelle, comme on sait, appartient à l'intéressante famille des wernérites.

Dans une autre série d'expériences, le même auteur [1] a montré que plusieurs carbonates peuvent être reproduits sous forme cristalline sans qu'il soit nécessaire de recourir à la pression. Il s'est basé sur le fait bien connu que ces carbonates, tels que ceux de baryte et de strontiane, résistent, sinon absolument au moins fort longtemps, à l'action de la chaleur seule, même à la température du rouge blanc. « Il était donc extrêmement probable, dit-il. quoique aucune expérience n'eût été faite dans ce sens, que ces deux carbonates pourraient être reproduits sous forme cristalline, en appliquant la méthode de double décomposition par voie sèche, inaugurée par Manross et qui depuis a été mise à profit dans un grand nombre de synthèses minéralogiques. »

Dans une première expérience, on a chauffé un équivalent de carbonate de soude ou de potasse avec un équivalent de chlorure

[1] Thèse, 1883.

de baryum : la fusion s'est effectuée tranquillement au rouge, sans la moindre effervescence, et la masse est restée parfaitement limpide, ce qui doit conduire à admettre que le carbonate de baryte, fort peu fusible comme on sait, ne s'est pas encore constitué. La synthèse de ce corps ne peut donc se produire qu'au cours du refroidissement. Celui-ci est conduit avec lenteur et la masse, qui se trouble peu à peu par l'apparition d'un vrai précipité, a été reprise par l'eau qui s'est chargée de chlorure de sodium ou de potassium, laissant une poussière blanche entièrement constituée par le carbonate barytique. Au microscope ce carbonate dont l'origine, point fort important, ne peut être rapportée au moment où l'eau intervient, mais date du refroidissement de la masse fondue, se présente avec des formes arborisées plus ou moins développées.

M. de Marigny [1] réalise la reproduction artificielle de la galène en soumettant à la fusion, sous une couche de borax, un mélange de litharge, de pyrite de fer et de silice.

Le protosulfure de cobalt, récemment découvert dans un gisement des Indes orientales, a été reproduit en cristaux prismatiques ayant l'allure de ceux de la millérite par la fusion, dans un creuset, d'un mélange de sulfate de cobalt, de sulfure de baryum et de chlorure de sodium [2].

Par la fusion d'un mélange d'oxyde de cadmium, de sulfure de baryum et de chlorure de calcium, MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost ont obtenu [3] un culot blanc renfermant des géodes toutes tapissées de petits cristaux hexagonaux de greenockite ou cadmium sulfuré.

## § II. — DOUBLES DÉCOMPOSITIONS DE VOIE SÈCHE AVEC INTERVENTION DE GAZ OU DE VAPEUR

On a vu dans les chapitres précédents les gaz et les vapeurs intervenir dans un très grand nombre de synthèses. Nous avons dû

[1] *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 967, 1863.
[2] HJORTDHAL, *Comptes rendus*, t. LXV, p. 75, 1861.
[3] *Comptes rendus*, t. LII, p. 920, 1861.

réserver pour le présent chapitre le cas où deux gaz composés réagissent l'un sur l'autre, pour donner un minéral cristallisé, et le cas où un gaz composé agit sur un composé solide ou fondu pour amener le même résultat.

Comme M. Sidot l'a constaté [1] l'oxyde de cadmium chauffé au rouge blanc dans la vapeur de soufre procure des cristallisations très remarquables de greenockite ou sulfure de cadmium. Celui-ci est dû sans doute à la dissociation de l'oxyde, dont les deux éléments s'unissent séparément au soufre pour donner de l'acide sulfureux et le sulfure désiré.

Du calcaire soumis à des vapeurs chlorurées et magnésiennes a procuré à Durocher une reproduction de la dolomie.

La rhodonite et la téphroïte ont été simultanément obtenues par M. Gorgeu [2] en traitant le chlorure de manganèse fondu et mélangé avec de la silice, par un courant de vapeur d'eau amenée par de l'acide carbonique ou mieux par de l'hydrogène.

En maintenant fondu pendant une demi-heure au rouge cerise, au sein d'un courant d'air humide, un mélange de silice (1 gramme), de chlorure de calcium (15 grammes) et de sel marin (3 grammes), on obtient un mélange de chlorure en excès, de silicates, chlorure de calcium en petite quantité, de grains ronds de tridymite et surtout de longs prismes de wollastonite.

L'addition de la magnésie dans le mélange primitif détermine la production du pyroxène. En présence d'argile, il se fait des grenats grossulaires.

En faisant passer à haute température de la vapeur de perchlorure de phosphore sur de la chaux caustique contenue dans un tube de porcelaine, M. Daubrée a observé une incandescence très vive : le résidu fondu abandonne à l'eau de la chaux et du chlorure de calcium et il s'isole des prismes hexagonaux ayant la forme et la composition de l'apatite [3].

Le chlorure de zinc amené sur de la chaux dans un tube forte-

[1] *Comptes rendus*, t. LXII, p. 999, 1866.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 264, 1887.
[3] *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 625, 1851.

ment chauffé a fourni au même expérimentateur une reproduction de la zincite[1].

La vapeur d'eau agissant au rouge sur le chlorure de nickel a fourni à MM. Dupont et Ferrière des cristaux octaédriques et cubiques de l'oxyde de nickel, connu dans la nature sous le nom de bunsénite. Par la substitution du chlorure de zinc au chlorure de nickel, les auteurs ont obtenu de même la zincite ou oxyde zinc en prismes hexagonaux d'un jaune verdâtre et parfaitement transparents; le chlorure de magnésium a également fourni l'oxyde correspondant, c'est-à-dire la périclase en octaèdres et en cubo-octaèdres incolores[2].

Du chlorure d'argent étant porté au rouge dans un tube de porcelaine, Durocher[3] le soumet à un courant où les vapeurs du chlorure d'antimoine étaient mélangées à l'hydrogène sulfuré : le produit a consisté en une cristallisation microscopique d'argyrythrose ou sulfo-antimoniure d'argent.

L'auteur a varié l'expérience sans modifier le résultat, en faisant agir l'hydrogène sulfuré, soit sur un mélange de chlorure d'argent et d'oxyde d'antimoine, soit sur un mélange de ce dernier oxyde et d'argent métallique.

En remplaçant le chlorure d'antimoine par le chlorure d'arsenic, on produit de la proustite.

Rammelsberg a fait connaître une intéressante production de pyrite cristallisée par le pseudomorphe du fer oxydulé ou du fer oligiste, soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré à des températures comprises entre 100 degrés et le rouge sombre[4]. Cette méthode est certainement susceptible d'applications nombreuses.

Debray[5] a réalisé la synthèse de la molybdénite en soumettant le mélange d'un molybdate avec de la chaux vive à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique mélangé à de l'acide sulfhydrique. Le produit est cristallisé en grandes lames hexagonales.

Pour préparer la bismuthine artificielle, M. Ad. Carnot sou-

[1] *Comptes rendus*, t. XXIX, p. 227, 1849.
[2] Travaux du laboratoire de M. Frémy, 1881.
[3] *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 824, 1851.
[4] *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVIII, p. 266, 1862.
[5] *Bulletin de la Société chimique*, t. V, p. 404.

met, dans un tube chauffé au rouge naissant, un oxyde ou un sulfure précipité de bismuth à l'action de l'hydrogène sulfuré [1]. La substitution des composés de l'antimoine à ceux du bismuth détermine la cristallisation de la stibine; avec les composés du manganèse on produit l'alabandine.

Durocher [2] obtient de la galène en petits cristaux cubiques brillants et d'un gris d'acier en faisant réagir, dans un tube chauffé au rouge, l'hydrogène sulfuré sur le sulfate ou sur le chlorure de plomb.

L'hydrogène sulfuré passant au rouge sombre sur un sel, un oxyde ou un sulfure précipité d'argent, détermine la cristallisation de l'argyrose, ainsi que M. Ad. Carnot s'en est assuré [3]. La substitution du plomb à l'argent procure la galène.

Un sulfure d'argent ayant la consistance cornée, la densité et la composition de l'argyrose a été obtenu par Durocher [4] en soumettant le chlorure d'argent à un courant d'acide sulfhydrique. Ce produit ne présente aucune trace de cristallisation, mais le fait tient évidemment à la température, qui dépasse celle de la fusion du chlorure et il y aurait lieu de recommencer l'expérience à un degré thermométrique moins élevé.

Traité de la même façon, le bichlorure de mercure ou sublimé corrosif a donné à l'auteur de jolis cristaux brun rouge de cinabre.

La haussmannite a été obtenue par M. Gorgeu [5] à l'aide de chlorure de manganèse maintenu fondu au rouge cerise clair dans une atmosphère à la fois oxydante et chargée de vapeur d'eau. Dans un pareil milieu, il se produit, sous l'influence de l'eau, de l'acide chlorhydrique qui se dégage continuellement, du protoxyde de manganèse aussitôt suroxydé par l'air, et un dépôt d'oxyde rouge sous forme de cristaux octaédriques nets et brillants.

C'est en chauffant jusqu'au rouge cerise, au sein d'un courant d'hydrogène chargé de vapeur aqueuse, un mélange de 10 à 15 par-

[1] Fouqué et Michel Lévy, *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 319.
[2] *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 823, 1851.
[3] Fouqué et Michel Lévy, *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 315.
[4] *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 825, 1851.
[5] *Bull. Soc. Minér.*, t. VI, p. 136, 1883; et *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 1144, 1883.

ties de protochlorure de fer et une partie de silice ou de sable pulvérisé que M. Gorgeu [1] produit, en moins d'un quart d'heure, un silicate de fer bien cristallisé ayant tous les caractères de la fayalite.

Le mélange à équivalents égaux de chlorure ferreux et de chlorure manganeux produit, avec la silice, un silicate neutre dont la composition présente de l'analogie avec celle de la knébélite.

Un procédé imaginé par Durocher [2] consiste à faire arriver dans un tube de verre chauffé de 100 degrés au rouge sombre, des courants de gaz et de vapeur métalliques (ordinairement des chlorures, mais quelquefois aussi d'autres composés). L'auteur a obtenu ainsi de très beaux cristaux des divers minéraux contenus dans des gîtes métalliques.

Une série de sulfures ont été obtenus par ce chimiste en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur des chlorures volatils, au sein d'un tube de porcelaine convenablement chauffé.

Il est d'ailleurs des cas où des cristallisations se produisent par réaction des gaz sur des substances se trouvant non seulement à l'état de vapeur, mais aussi sous forme liquide ou solide et, quelquefois, on peut obtenir la même espèce sous plusieurs formes secondaires.

Dans son Mémoire, Durocher insiste sur la ressemblance de ses produits avec les substances naturelles. « Ils offrent, dit-il, la même couleur, le même éclat; leurs caractères sont tellement semblables que souvent on pourrait les confondre : ils adhèrent à la surface du verre ou sur des fragments de quartz placés à dessein, de même que les minéraux adhèrent aux gangues ou aux roches encaissantes. »

La plupart des substances dont il s'agit sont cristallisées. Leur formation a lieu à des températures généralement peu élevées, dans des conditions très simples et ordinairement sans nécessiter de pression : l'hydrogène sulfuré, qui ne décompose point les dissolutions de fer, de zinc, etc., change très facilement en

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. VII, p. 61, 1884.
[2] *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 823, 1851.

sulfures les chlorures de ces métaux, lorsqu'ils sont à l'état de vapeur.

C'est ainsi qu'on obtient sans peine la blende et la pyrite de fer : la première en tétraèdres ordinairement modifiés, translucides, d'un vert clair et gris jaunâtre, comme la blende pure ; la seconde offre des teintes diverses, jaune, brune, bronzée, mais elle contient moins de soufre que le bisulfure naturel, aussi est-elle douée de magnétisme et les cristaux se rapportent-ils à la forme hexaédrique de la pyrrhotine ($Fe^7 S^8$).

Parmi les autres sulfures qu'il a obtenus, Durocher cite la galène en lames cubiques dont nous avons déjà parlé, le sulfure de cuivre en tables hexagonales, le sulfure d'argent, le sulfure de bismuth et le sulfure d'antimoine ; il mentionne des cristaux de ce dernier (en prisme rhomboïdal modifié) de plus de $5^{mm}$ de longueur sur $0^{mm},5$ de largeur et qu'il est presque impossible de distinguer du sulfure naturel (stibine), tant est grande leur similitude.

L'auteur, en faisant intervenir à la fois plusieurs courants de vapeur, a pu produire des sulfures multiples contenant de l'antimoine et de l'arsenic, tels que le cuivre gris antimonifère sous forme tétraédrique et des composés sulfarséniés et sulfantimoniés d'argent.

C'est dans le même travail que l'habile expérimentateur annonce la production, sous forme de cristaux, d'autres composés que les sulfures : ainsi des métaux natifs tels que l'antimoine (en prismes hexagonaux), l'arsenic, le plomb, l'argent, etc., ou bien ces corps unis sous forme de combinaisons binaires, comme le cobalt arsenical (en hexaèdres). Des oxydes ont aussi été obtenus et particulièrement le fer oxydulé en beaux octaèdres et le fer oligiste.

Le procédé a procuré également des sulfates, celui de baryte, par exemple, et des carbonates, tels que le fer spathique en prismes à six faces, demi-transparents, d'un gris clair et comme le minéral naturel, ne faisant effervescence qu'à chaud avec les acides.

« On voit, dit Durocher en terminant, que par la réaction des courants de gaz et de vapeurs, on peut produire artificiellement beaucoup de minéraux naturels appartenant aux principales familles... Si l'on considère que, dans les émanations volcaniques, se trouvent compris non seulement de l'hydrogène sulfuré, mais aussi des va-

peurs de chlorures métalliques, de fer, de cuivre, de plomb, etc., il est incontestable que des produits naturels ont dû être engendrés par des réactions analogues à celles que je viens d'exposer... Les observations géologiques concordent avec les recherches chimiques pour montrer que très probablement la majeure partie des gîtes métalliques est le résultat de dépôts produits soit par des courants de vapeur, soit par des dissolutions thermominérales. »

Henri Sainte-Claire Deville et Caron ont réalisé une série de synthèses du plus haut intérêt en faisant réagir les vapeurs de l'acide borique sur celles des fluorures métalliques[1]. Un grand creuset brasqué d'alumine reçoit un creuset beaucoup plus petit qui reste ouvert et qui contient de l'acide borique ; entre les deux le fluorure est disposé. Les cristaux vont se constituer sous le couvercle du grand creuset.

Ainsi se sont produits le corindon, coloré ou non par un peu de chrome, la magnétite, la zircone, le rutile, la gahnite et la cymophane. Cette dernière espèce est le plus beau produit de ces expériences.

Le fer natif carburé du Groënland peut être imité par un procédé fondé également sur les réactions mutuelles des vapeurs. Il consiste à provoquer la réduction du chlorure métallique, non plus par l'hydrogène, mais par l'oxyde de carbone.

M. Hautefeuille a réalisé la synthèse du rutile et de l'anatase par la réaction mutuelle de vapeurs convenablement choisies[2].

L'auteur a obtenu l'acide titanique en cristaux mesurables, en décomposant incomplètement au rouge vif, par l'acide chlorhydrique, du titanate de potasse mélangé à du chlorure de potassium. Le mélange, contenu dans une grande nacelle de platine, est chauffé dans un tube en terre réfractaire au milieu d'un courant d'acide chlorhydrique chargé d'une grande quantité d'air sec. L'addition de l'air à l'acide chlorhydrique favorise le développement régulier et l'isolement des cristaux, en ralentissant la décomposition du titanate alcalin. Après le refroidissement, on trouve dans la nacelle de platine une matière bien fondue, qui, en se

[1] *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 716, 1857.
[2] *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. IV, p. 129, 1865.

dissolvant dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, abandonne de l'acide titanique.

L'acide titanique de cette opération, mis en liberté et modifié par l'acide chlorhydrique, cristallise en prismes accolés les uns aux autres, d'un beau jaune et assez volumineux pour que l'on puisse mesurer quelques angles au goniomètre de Wollaston. Tous les cristaux mesurés ont offert une zone caractéristique des huit faces, présentant les angles de 135 degrés des faces verticales d'un prisme à base carrée. La densité de ces cristaux grossièrement pulvérisés est 4,3. La forme cristalline et la densité les identifient avec ceux du rutile.

C'est en décomposant le fluorure titanique par la vapeur d'eau à une température comprise entre celle de la volatilisation du cadmium et celle de la volatilisation du zinc, que l'auteur a produit des cristaux d'acide titanique rappelant, par le grand développement des faces du prisme rhombique, les cristaux des mines de Miask, dans les monts Ourals.

Il a préparé le fluorure titanique nécessaire à l'expérience en décomposant au rouge par l'acide chlorhydrique le fluotitanate de potasse ; le fluorure titanique, n'étant pas retenu par le chlorure de potassium, se mêle avec l'acide fluorhydrique à l'acide chlorhydrique employé en excès.

Le chlorure de titane mélangé à l'acide fluorhydrique donne les mêmes produits de décomposition par l'eau que le fluorure titanique, seulement les cristaux sont moins nets.

Ceci posé, on place du fluorure de potassium fondu dans une nacelle de platine et l'on sature de vapeur de bichlorure de titane le courant d'acide chlorhydrique qui passe sur la nacelle. Lorsque l'appareil est chauffé, quelques charbons suffisent pour déterminer la transformation du fluorure alcalin en chlorure. Enfin, on remplace le courant d'hydrogène sec par de l'hydrogène humide, dès que l'on constate la présence du fluorure de siliciure dans les gaz qui sortent. On arrête l'opération aussitôt que tout le fluorure alcalin est décomposé.

L'anatase peut être reproduite, avec une perfection de forme très remarquable, en décomposant le fluorure de titane par la vapeur d'eau à une température peu élevée.

Le fluorure titanique est réduit par l'hydrogène à l'état de sesquifluorure, lorsqu'on fait passer ces deux gaz dans un tube de platine chauffé au rouge. Le sesquifluorure forme dans le tube un enduit violet et amorphe donnant, lorsqu'on le chauffe à l'air, des vapeurs abondantes de fluorure titanique. On voit, au milieu de cet enduit violet, des faces triangulaires ou rectangulaires d'anatase offrant par réflexion une belle couleur bleu violet rappelant tout à fait la couleur de certains cristaux du Saint-Gothard. On ne peut douter ici que le sesquifluorure ne soit la cause de la nuance violette des cristaux.

En décomposant au rouge le fluorure d'étain par la vapeur d'eau, Henri Sainte-Claire Deville et Caron ont déterminé la cristallisation de la cassitérite [1].

La synthèse du fer oligiste obtenue par Gay-Lussac par la réaction mutuelle de la vapeur d'eau et de la vapeur du perchlorure de fer constitue le vrai type d'innombrables expériences qui ont fourni des résultats considérables.

Elle est très remarquable par la conformité des conditions qu'elle met en œuvre, avec les circonstances révélées par l'étude géologique des gisements du minéral à reproduire. Aussi a-t-elle été imitée et variée de maintes façons.

C'est, comme nous l'avons déjà vu, durant sa visite au Vésuve que Gay-Lussac, frappé de la coexistence dans les fissures des laves de l'oligiste cristallisé et des vapeurs chlorhydrique et aqueuse, conçut le dispositif qui lui réussit si bien : un tube de porcelaine chauffé représente la crevasse volcanique, et, comme dans celle-ci, la vapeur d'eau et le chlorure métallique se rencontrent et réagissent l'un sur l'autre. La réaction est exprimée par cette égalité :

$$Fe^2Cl^3 + 3\,HO = Fe^2O^3 + 3\,HCl$$

et les lamelles artificielles d'oligistes reproduisent dans tous leurs détails les spécimens rapportés du volcan.

M. Daubrée a appliqué le résultat de Gay-Lussac à la production artificielle de la cassitérite [2] et la synthèse ainsi obtenue est,

[1] *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 734, 1858.

[2] *Annales des Mines*, 3e série, t. XX, p. 65, 1841.

comme la première, aussi satisfaisante au point de vue géologique pur qu'à celui de la cristallographie.

De son côté, M. Stanislas Meunier a répété l'expérience de Gay-Lussac sur le chlorure d'aluminium, et il a obtenu des lamelles hexagonales transparentes ayant toutes les propriétés du corindon[1].

Le même expérimentateur a pensé à faire intervenir, dans les réactions mutuelles des vapeurs, la très violente température résultant de la combustion des métaux très oxydables et spécialement du magnésium. Il a ainsi obtenu des résultats qui ont avec les minéraux météoritiques de très intimes analogies[2].

Il faut noter, avant tout, que l'examen des météorites des types les plus fréquents, *lucéite*, *aumalite*, etc., démontre que ces roches se sont produites tout autrement que par voie de fusion.

Il n'est pas besoin de rappeler ici comment M. Daubrée a mis en évidence les effets désorganisateurs de la fusion sur les types les plus variés de pierres tombées du ciel; mais on relira avec intérêt cette remarque du savant géologue : « La température élevée produite dans le laboratoire a amené, dit-il, la formation de silicates en cristaux nets et volumineux, tels qu'on n'en rencontre jamais dans les météorites. Il est, en effet, extrêmement digne de remarque que les substances silicatées qui composent les météorites du type commun y soient toujours à l'état de cristaux très petits et essentiellement confus malgré leur extrême tendance à cristalliser. S'il était permis de chercher quelque analogie autour de nous, nous dirions que les cristaux obtenus par la fusion des météorites rappellent les longues aiguilles de glace que l'eau liquide forme en se congelant, tandis que la structure à grains fins des météorites naturelles du type commun ressemble plutôt à celle du givre ou de la neige formée, comme on le sait, par le passage immédiat de la vapeur d'eau atmosphérique à l'état solide[3]. »

C'est d'après ces considérations que M. Stanislas Meunier a cherché à reproduire, suivant l'heureuse expression qui vient d'être rappelée, une sorte de *givre* dont la substance fut, non pas

[1] *Comptes rendus*, t. XC, p. 701, 1880.
[2] Stanislas Meunier, *Savants étrangers*, t. XVII, 405.
[3] *Etudes synthétiques de géologie expérimentale*, p. 583, 1879.

de l'eau, mais du bisilicate de magnésie. Le succès l'a mis en présence du premier cas de production artificielle d'un silicate anhydre en présence de la vapeur d'eau à la pression ordinaire.

La disposition de l'expérience, qui ne pouvait avoir d'intérêt qu'autant qu'elle reproduirait des conditions naturelles, a été inspirée par des considérations faisant partie du domaine de la géologie comparée et d'après lesquelles il est logique de supposer que, soumis à un refroidissement suffisant, le mélange des vapeurs qui constituent les protubérances solaires donnerait naissance, entre autres produits, à des silicates magnésiens.

C'est cette idée, toute risquée qu'elle puisse sembler tout d'abord, qui a été soumise à l'expérience, et, ne pouvant emprunter au soleil une partie de sa photosphère, l'auteur a cherché à faire de celle-ci une imitation aussi parfaite que possible pour le but spé-

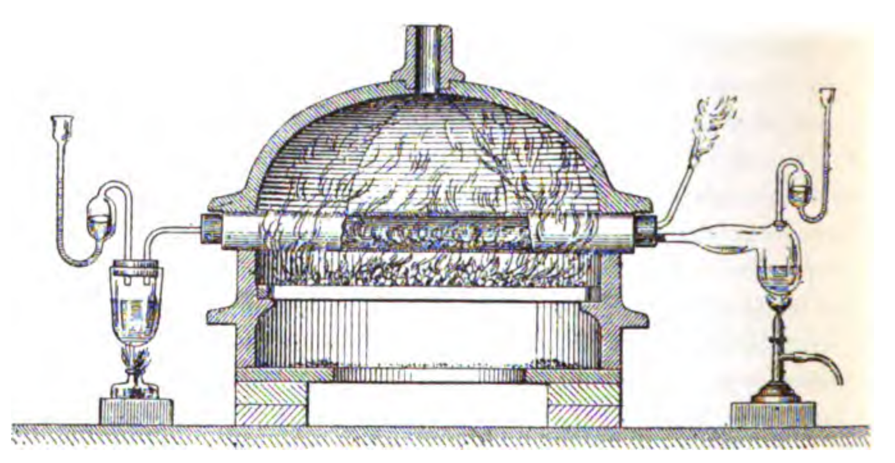


Fig. 4. — Appareil de M. Stanislas Meunier pour réaliser la synthèse des silicates magnésiens par la condensation brusque de vapeurs.

cial qui était en vue. En d'autres termes, on a mis en présence, à une température convenable, la vapeur d'eau, la vapeur de magnésium et la vapeur de chlorure de silicium.

Dans la pratique, le magnésium, en fils ou en rubans, est placé vers le milieu d'un tube de porcelaine disposé dans un fourneau (fig. 4). L'une des extrémités du tube est en rapport avec une cornue où bout de l'eau ; à l'autre extrémité débouche le tube abducteur d'un petit ballon renfermant du chlorure de silicium

chauffé au bain-marie. On ménage, bien entendu, dans l'un des bouchons, une issue pour les produits volatils.

A peine le tube est-il parvenu au rouge que la réaction suivante s'établit :

$$Mg + Si + 3\,HO = \underbrace{Si\,O^2, MgO}_{\text{Pyroxène magnésien.}} + 2\,HCl + H$$

Il faut remarquer que les choses n'ont pas tout à fait dans la réalité cette simplicité théorique : il se fait toujours de la silice farineuse par la réaction du chlorure de silicium sur l'eau et un peu de magnésie par la réaction de l'eau sur le métal. Mais ces dépôts accessoires sont localisés et très faciles à isoler : ils ne masquent pas le phénomène principal.

Quand l'opération est bien conduite, le pyroxène magnésien se dépose en abondance et se présente sous la forme d'une poudre blanche d'aspect analogue à la silice elle-même. Examinée au microscope, elle offre des caractères auxquels on ne saurait se tromper : elle est entièrement cristallisée en prismes, en général non terminés, éminemment clivables et très actifs sur la lumière polarisée. Les cristaux sont précisément « très petits et essentiellement confus », comme ceux des météorites décrits plus haut, et ils affectent entre eux les mêmes groupements. Par exemple, il est très fréquent de les rencontrer sous formes de rayonnements autour d'un point, absolument comme les agglomérations d'aiguilles pyroxéniques si répandues dans les météorites les plus ordinaires.

Un autre trait d'identité réside dans les fissures qui traversent en tous sens les cristaux dont il s'agit, qu'ils appartiennent à des météorites naturelles ou qu'ils sortent du tube de porcelaine : et ce caractère de fendillement, offert, comme on sait, à un haut degré par nos roches trachytiques, est fort éloquent relativement aux conditions d'origine des roches qui le présentent. Le fendillement est accompagné d'innombrables inclusions dont la nature n'a pu être déterminée et qui rappellent complètement celles que M. Sorby a signalées dans les météorites.

Exceptionnellement, les cristaux artificiels ont un volume un peu plus gros, plus de limpidité, moins de fissures, une netteté

plus parfaite d'arêtes; on ne saurait alors les distinguer de la variété remarquable que M. Stanislas Meunier a découverte il y a plus de vingt ans dans la météorite de Deesa et décrite sous le nom de *victorite*[1]. M. Des Cloizeaux l'a soumise alors à une étude cristallographique complète.

Bien que les procédés d'analyse minéralogique, ou immédiate, des roches laissent encore beaucoup à désirer, il n'en est pas moins démontré que la plupart des météorites primitives contiennent une petite quantité de silicates à base d'alumine. Il était donc intéressant de chercher si la méthode qui vient d'être décrite est propre à imiter ces derniers minéraux. Le résultat offrira, d'ailleurs, des applications à l'histoire des météorites d'autres types (eukrite, etc.) et à celle de maintes roches terrestres.

M. Stanislas Meunier a donc soumis d'abord à une étude spéciale l'action simultanée, à la température rouge, de la vapeur d'eau et de la vapeur de chlorure de silicium sur l'aluminium métallique. Le résultat varie avec les conditions de l'expérience, avec la température et spécialement avec la vitesse des courants gazeux.

Si la vapeur de chlorure de silicium est prédominante, le produit principal consiste en silicium métallique, qui affecte deux formes principales suivant les points : tantôt il est en petites lamelles cristallines enchevêtrées de façon à donner lieu à des agglomérations qui ont la même forme générale que les grenailles d'aluminium fondues sur lesquelles elles se sont concrétées; tantôt il est en fines aiguilles simples ou groupées, pouvant atteindre des dimensions relativement considérables.

Si la vapeur d'eau est en excès, ce qui se dépose surtout, c'est un mélange d'alumine et de silice terreuses où il est parfois très difficile de trouver le moindre vestige d'une substance cristallisée.

Au contraire, lorsque les deux courants gazeux sont de vitesse et d'abondance relative, telles qu'ils puissent se mélanger dans toute la longueur du tube au contact de l'aluminium, alors le

[1] Stanislas Meunier, *Cosmos*, livraison du 21 avril 1869.

microscope retrouve aisément dans la poudre grisâtre, déposée partout, des myriades d'aiguilles cristallisées, transparentes, enchevêtrées les unes dans les autres et actives sur la lumière polarisée. L'action dépolarisante de ces aiguilles est d'ailleurs faible, mais il faut attribuer cette circonstance à leurs dimensions exiguës, qu'on pourrait peut-être accroître par une disposition convenable de l'appareil.

Il est presque impossible de séparer ces cristaux de l'excès de matière étrangère (silicium, silice, alumine) avec lequel elles sont mélangées. Mais on rencontre des points où elles se sont produites seules et il devient dès lors aisé d'en déterminer la composition chimique. On y a trouvé (sur 0 gr. 94) :

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 40.91 |
| Alumine . . . . . . . . . . | 58.02 |
| | 98.93 |

C'est, comme on le voit, la composition de la sillimanite.

Ce qui précède montre que la reproduction de silicates alumineux par la méthode qui nous occupe est beaucoup plus difficile et incertaine que celle des silicates magnésiens. Mais, contre toute attente, l'expérience devient au contraire très facile si on fait intervenir la potasse caustique au contact de l'aluminium. Dans ce cas, il se produit, en abondance extrême, des cristaux brunâtres, parfaitement nets, donnant à l'analyse :

| | |
|---|---|
| Silice. . . . . . . . . . . . | 55.83 |
| Alumine . . . . . . . . . . | 23.54 |
| Potasse par différence. . . . | 20.63 |
| | 100.00 |

Tous ces caractères sont ceux de l'amphigène naturelle.

Les cristaux agissent sur la lumière polarisée; leurs dimensions varient de $0^{mm},003$ à $0^{mm},012$ de diamètre.

A une température peu différente, on a obtenu, en outre, des prismes maclés offrant les contours de cristaux feldspathiques. Jusqu'ici cette substance ne s'est pas présentée en quantité suffisante pour que son analyse ait été possible.

La substitution de la soude ou du chlorure de calcium à la

potasse a conduit à des résultats qui semblent analogues aux précédents.

Pour obtenir des aluminates par le procédé propre à fournir des silicates cristallisés, il suffit évidemment de substituer le chlorure d'aluminium au chlorure de silicium employé précédemment.

L'expérience a donc consisté à mettre en présence, dans un tube chauffé, le chlorure d'aluminium, la vapeur d'eau et le magnésium métallique. Le chlorure d'aluminium étant solide, il a paru commode de le placer à l'avance dans le tube de porcelaine, de telle sorte que les rubans de magnésium y fussent simplement enfouis. Dès que la température atteint le rouge, on laisse arriver la vapeur d'eau; on arrête quand l'acide chlorhydrique cesse de se dégager.

Le produit consiste en une substance blanche ayant conservé par place la forme des rubans métalliques et qui semble au premier abord tout à fait amorphe. Au microscope, on constate au contraire qu'elle est cristallisée pour la plus forte part

Les cristaux, groupés ordinairement en druses, sont absolument incolores. Ils consistent pour la plupart en octaèdres réguliers et en cubes. Ils sont absolument inactifs sur la lumière polarisée. Leur dureté extrême et leur inaltérabilité absolue dans l'acide azotique bouillant, les identifie, comme leur composition, avec le spinelle naturel. Dans certaines portions du tube, ils sont mélangés de périclase, ou magnésie cristallisée, attaquable dans de l'acide azotique et résultant sans doute de l'action, déjà étudiée, de l'acide chlorhydrique sur la magnésie. On y aperçoit aussi quelques grains de forme allongée, très actifs sur la lumière polarisée, et qui semblent être du corindon.

Ce résultat si net a naturellement engagé à tenter la synthèse de la gahnite ou spinelle zincifère, et pour cela le zinc prit simplement, dans l'expérience, la place du magnésium.

Toutefois, l'aluminate de zinc ne se fit pas, et il paraît légitime d'attribuer l'insuccès à la température trop peu élevée qui fut atteinte et qui ne détermina pas la volatilisation du métal. Celui-ci s'était réuni en une sorte de lingot et n'avait subi qu'une très faible oxydation.

Néanmoins la poudre blanche qui remplissait le tube se montra remplie d'une multitude de lamelles hexagonales d'une netteté et d'une régularité admirables et n'exerçant aucune action sur la lumière polarisée. Un premier essai ayant démontré que ces cristaux ne renferment point de zinc, il devint probable qu'ils étaient constitués par l'alumine pure et représentaient, par conséquent, une imitation artificielle du corindon de la nature.

Pour s'en assurer, on soumit à l'action de la vapeur d'eau seule du chlorure d'aluminium placé dans un tube de porcelaine et chauffé au rouge : c'était une simple variante de ces expériences célèbres qui ont donné l'oligiste à Gay-Lussac et la cassitérite à M. Daubrée, et cette manipulation si simple a fourni en abondance les lamelles hexagonales précédemment signalées, de sorte qu'il n'y a plus maintenant à douter de leur vraie nature.

La méthode de reproduction artificielle des silicates anhydres qui vient d'être exposée consiste, en résumé, à exposer le métal qu'on veut silicater à l'action simultanée de la température rouge, de la vapeur d'eau et de la vapeur de chlorure de silicium.

Ce mode opératoire présente évidemment l'intérêt particulier d'imiter des conditions réalisées lors de la formation naturelle des minéraux primitifs, dont nous avons des échantillons dans divers types de météorites, et qui paraissent être en voie actuelle d'élaboration dans la photosphère du soleil.

Parmi les divers silicates que cette expérience est susceptible de procurer, le bisilicate de magnésie, a été cité d'une manière spéciale, parce que c'est un des minéraux qui caractérisent les météorites que nous avons en vue.

Or, pour ce qui concerne l'enstatite, il restait à étudier la question importante de ses associations minéralogiques. Dans les météorites primitives, l'enstatite est, comme on sait, mélangée à des grenailles de fer nickelé et à des cristaux très imparfaits de péridot.

Quant aux grenailles métalliques, nous savons déjà que la même disposition expérimentale peut les produire. Nous avons insisté (voir plus haut page 207) sur l'imitation, par condensation de vapeurs, des alliages météoritiques de fer et de nickel, et sur leur dépôt à la surface des silicates magnésiens. Mais, pour

le péridot, il était indispensable d'instituer de nouvelles expériences.

M. Stanislas Meunier constata d'abord que le produit complexe retiré du tube varie avec la vitesse relative des courants gazeux réagissants, c'est-à-dire avec la perfection de leur mélange. Sans décrire tous les cas dont il a fait l'étude, on dira que l'on peut obtenir (outre l'enstatite, la silice et la magnésie libres, le silicium aciculaire, le siliciure de magnésium, et le chlorure de magnésium en aiguilles irisées) une quantité variable d'une substance attaquable, comme le péridot, par l'acide chlorhydrique bouillant, avec dépôt de silice gélatineuse et dissolution de magnésie.

En même temps, le produit complexe laisse voir au microscope la présence d'innombrables grains hyalins, très actifs sur la lumière polarisée, et qui, parfois cristallins, sont remarquables le plus souvent par leurs formes arrondies et leur extrême petitesse. Les plus gros dépassent rarement $0^{mm},01$, et, pour la plupart, ils atteignent à peine $0^{mm},004$. Malgré leurs très faibles dimensions, on reconnaît qu'ils renferment fréquemment des inclusions gazeuses.

Dans certaines expériences, l'auteur a obtenu ce minéral péridotique presque seul, l'enstatite ne se montrant que de loin en loin.

En résumé, la méthode rappelée plus haut permet de produire un mélange pulvérulent d'enstatite et de péridot, affectant les mêmes caractères que la poussière des météorites primitives. Il suffirait de cimenter, avec du fer nickelé, les grains de cette poussière, et cela serait facile, pour que l'identité fût absolue avec la roche naturelle.

Cette nouvelle synthèse permettrait, à défaut d'autres arguments, de comprendre l'unité d'origine de météorites fort nombreuses, appartenant à des types très différents les uns des autres.

Les plus complexes (dites souvent du *type commun*) comprennent l'*aumalite*, la *lucéite*, la *chantonnite*, la *laiglite*, etc., et consistent en un mélange de grenailles métalliques, d'enstatite et de péridot. Un autre type, représenté par la météorite de Bishopville (*chladnite*), n'admet dans sa substance que l'enstatite pure. Un

dernier, dont la pierre de Chassigny est le meilleur exemple (*chassignite*), se compose, au contraire, presque exclusivement de péridot.

Les expériences dont on vient de parler font voir comment ces roches, si diverses à première vue, et auxquelles on peut ajouter la plupart des fers météoriques, ont pu se constituer dans des conditions fort analogues : les unes comme les autres se sont concrétées, en dehors de toute fusion, par condensation brusque des vapeurs.

Si, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on soumet à l'hydrogène pur et sec un mélange convenable[1] de protochlure de fer et de sesquichlorure de chrome, on obtient, outre quelques produits accessoires, une matière métallique dont l'aspect est fort remarquable. Elle est d'un blanc d'argent très brillant, nettement magnétique, et résiste d'une manière extraordinaire aux acides, qui la débarrassent seulement des impuretés : non seulement elle est inaltérée à l'ébullition, par l'acide chlorhydrique et par l'acide azotique, dilués ou concentrés, mais l'eau régale n'a sur elle qu'une action très faible.

L'analyse montre dans cet alliage :

| | | Calculé pour $Fe^2 Cr^3$ |
|---|---|---|
| Fer . . . . . . . . . . . | 35.01 | 40 |
| Chrome . . . . . . . . . | 64.80 | 60 |
| | 99.81 | 100 |

Produit dans une nacelle de porcelaine, l'alliage dont il s'agit, et qui est mêlé souvent d'oxyde vert de chrome et d'une fine poussière de fer métallique, se présente en masses tuberculeuses très irrégulières, éminemment cristallines. Une partie de la paroi interne du tube est tapissée d'une feuille continue de la même matière, prenant, dans les régions où elle est le plus mince, la forme en dentelle d'une dendrite métallique.

[1] Dans les premiers essais, le mélange était de 72 parties de sesquichlorure de chrome pour 28 de protochlorure de fer ; mais on a reconnu que ce dernier doit être en très notable excès et l'on peut employer des poids égaux des deux chlorures. Il faut en effet contre-balancer la perte que provoque sa volatilisation relativement très facile et, d'un autre côté, la vapeur de fer métallique constitue une atmosphère réductrice éminemment favorable au succès de l'expérience.

On n'éprouve naturellement aucune difficulté pour déterminer la concrétion de l'alliage entre des grains pierreux et dans leurs fissures ; le métal prend alors une allure analogue à celle des fers nickelés des météorites pierreuses. Dans des conditions convenables, il constitue en même temps, au contact des fragments lithoïdes, une sorte de rosée dont chaque gouttelette est un petit octaèdre qui, dans une coupe mince de l'ensemble, pourrait sembler au microscope devoir être antérieure à la roche environnante.

Par lui-même cet alliage, qui résulte d'ailleurs, comme on voit, non d'une double décomposition, mais d'une précipitation, n'a aucun intérêt minéralogique. Mais il va nous procurer le moyen de reproduire le fer chromé dans des conditions remarquables.

En effet, une fois qu'on l'a produit, il suffit de le soumettre, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'action de la vapeur d'eau pour l'oxyder d'une manière complète. Le produit est tout à fait noir, mais laisse sur le biscuit une trace brunâtre. On y voit nettement la présence d'un peu de fer oxydulé attirable et soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. Après ce traitement, il consiste en fer chromé pur, ne montrant que de rares vestiges de formes cristallines, mais ayant toutes les propriétés du minéral naturel, jouissant d'une densité de 4,48 et donnant à l'analyse, après l'attaque au carbonate de potasse :

| | |
|---|---|
| Protoxyde de fer. . . . . . | 32.41 |
| Sesquioxyde de chrome . . . | 68.06 |
| | 100.47 |

En oxydant les échantillons, précédemment décrits, de grains de péridot cimentés par l'alliage, on constitue la chromite en association avec les minéraux qu'elle accompagne dans les dunites et dans bien d'autres roches terrestres.

Sans doute, c'est la première fois que la synthèse artificielle du fer chromé est obtenue par un semblable procédé ; mais il paraît certain que la nature n'a pas opéré autrement pour produire les grains et les amas de chromite contenus dans les roches serpen-

tineuses. Voici, dans cette manière de voir, la série des phases traversées successivement par ces roches :

A l'origine, des vapeurs, dont la constitution nous a occupé (voir ci-dessus page 241), ont donné naissance, par leur réaction mutuelle, à une sorte de givre formé de cristaux plus ou moins confus, de minéraux pyroxéniques et péridotiques. Ces grains, dans un deuxième temps, ont été reliés ensemble par des concrétions de substances variées, au premier rang desquelles figurent le fer natif et des alliages de fer et de chrome.

Poussées ensuite, par l'effort de réactions mécaniques, vers la surface aquifère du globe, les roches dont il s'agit, sauf de très rares exceptions, ont subi d'abord une combustion de tous leurs éléments métalliques : le fer natif est devenu le fer oxydulé; les alliages de fer nickelé se sont scindés en fer oxydulé et en oxyde de nickel soluble, incorporé plus tard à des hydrosilicates, comme en Nouvelle-Calédonie; les alliages de fer et de chrome, de leur côté, ont donné le fer chromé, conformément aux expériences précédentes.

Plus tard, enfin, le pyroxène et le péridot, cédant à l'énergie chimique des eaux d'infiltration, se sont transformés plus ou moins complètement en serpentine.

---

# DEUXIÈME PARTIE

## LES MÉTHODES DE LA VOIE MIXTE

---

## OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

Après la définition de la voie mixte que nous avons donnée antérieurement, il n'y a plus lieu de nous arrêter sur les conditions multiples qu'elle fait concurremment intervenir.

Tout le monde connaît le magistral mémoire publié en 1847, par Elie de Beaumont, sur l'origine des filons[1]. Sa conclusion est que les minéraux, qu'on y trouve associés, résultent de réactions où ont pris part simultanément des émanations gazeuses, spécialement l'eau, et une haute température.

Jusqu'en 1851, toute sanction expérimentale manqua à ces idées si hardies. C'est Sénarmont qui la leur fournit[2] et la méthode imaginée par cet illustre expérimentateur a été des plus fécondes.

Placé au vrai point de vue des naturalistes, Sénarmont s'astreignit à ne faire réagir que des matériaux ayant pu réellement collaborer à l'élaboration des gîtes métallifères de la nature, c'est-à-dire l'eau, l'acide carbonique, les carbonates, l'acide sulfhydrique, les sulfures alcalins, etc., qui sont de l'ordre des substances contenues dans les eaux souterraines.

La température des réactions devant être supérieure à 100°, il

[1] *Bulletin de la Société géologique de France.* 2e série, t. IV, p. 1249-1847.

[2] *Annales de chimie et de physique,* t. XXVIII, p. 693.

fallait imaginer un appareil spécial, et celui-ci fut conçu d'une manière très ingénieuse.

Dans un mémoire capital au point de vue de la synthèse minéralogique, Sénarmont expose le principe du mode expérimental dont il s'agit et il importe de laisser l'auteur présenter lui-même les considérations qui l'ont dirigé.

« La synthèse chimique, dit l'illustre savant[1], s'est principalement occupée, jusqu'ici, à reproduire artificiellement les minéraux cristallisés plus ou moins comparables aux produits ordinaires de la *voie sèche;* et elle a seulement recherché dans quelques réactions de la *voie humide* l'explication d'un petit nombre de phénomènes isolés. J'ai voulu essayer si elle pourrait faire plus et si, en prenant pour guides les données géologiques les plus probables, elle arriverait à retrouver la trace de l'opération naturelle qui a donné naissance aux diverses classes de gîtes métallifères. J'ai abordé ce vaste problème par l'étude expérimentale des dépôts concrétionnés qui se rapprochent le plus des formations actuelles.

« Des gîtes métallifères très importants, les plus nouveaux peut-être, paraissent s'être formés par voie de dissolution. Leur structure générale, la présence même de certains composés qu'une forte chaleur sèche détruirait ou modifierait profondément par la réaction mutuelle des éléments qui les constituent, tout tend à prouver que ces gîtes ne sont autre chose que d'immenses canaux plus ou moins obstrués, parcourus autrefois par des eaux inconstantes.

« Ces déjections liquides et gazeuses devaient être comparables à celles des geysers ou des sources thermales que viennent encore aujourd'hui nous apporter quelques-unes des combinaisons formées dans les profondeurs du globe terrestre. Mais cette théorie suppose que les minéraux des filons concrétionnés ont été se former par voie humide et il fallait, pour lever tous les doutes, reproduire ainsi des composés qui, pour la plupart, n'ont pas de représentant dans les combinaisons ordinaires des laboratoires.

« Les principes les plus répandus dans les sources thermales

[1] *Annales de physique et de chimie,* 3e série, t. XXXII, p. 131 et suiv., 1851.

sont les acides carbonique et sulfhydrique, les sels alcalins et, entre autres, les sulfures et les carbonates; ce sont donc là les réactifs que j'ai d'abord songé à mettre en œuvre. Il faut supposer de plus, dans les *eaux mères* des filons, quelques éléments nécessaires à la formation des minéraux métalliques, mais cette hypothèse n'a pas besoin d'être justifiée. Les expériences mêmes dont je vais exposer les résultats prouveront que les sources thermales doivent se dépouiller presque entièrement de ces principes, à mesure qu'elles arrivent au jour plus refroidies. On a d'ailleurs reconnu, dans les eaux actuelles ou dans leurs résidus, plusieurs de ces substances, quelques-unes en très petite proportion, et, pour en trouver un plus grand nombre, il ne faudrait évidemment que des recherches spéciales et des réactifs assez sensibles.

« Parmi les influences de toute nature qui ont pu modifier, dans les canaux souterrains, les réactions chimiques ordinaires, on doit sans doute mettre au premier rang une pression et une température croissant avec la profondeur, sans limites connues, la première ayant pour effet de maintenir les agents gazeux en dissolution forcée, la seconde, de favoriser certaines combinaisons ou certaines décompositions, devenant, par exemple, un obstacle à la formation des hydrates, même au sein des liquides.

« Les procédés d'expérience qui placeront ainsi les agents chimiques en présence dans ces conditions spéciales sont nécessairement bornés et entourés de difficultés de plus d'un genre. Il faudrait, en effet, que les réactions ne commençassent jamais qu'au moment convenable, qu'on eût toujours les moyens d'isoler les produits divers d'une réaction complexe, qu'on pût surtout opérer sur de grandes masses liquides. Il est peu de substances insolubles quand les dissolvants circulent par millions de litres; il n'en est presque pas de solubles quand on doit opérer comme je l'ai fait sur 60 à 80 centimètres cubes. Il devient alors nécessaire d'exalter outre mesure la faculté dissolvante, ou par la chaleur ou par la concentration; ce qu'on ne peut toujours faire sans que les affinités chimiques en soient troublées et sans de grandes difficultés expérimentales. On pourra donc juger ce qu'il a fallu d'essais pour obtenir près de trente espèces minérales différentes, propres à représenter les types principaux des composés métal-

liques, et tous ces obstacles expliquent, du reste, pourquoi l'état cristallin des produits formés ainsi est quelquefois imparfait et toujours microscopique. Ce n'est pas, d'ailleurs, le volume des cristaux, c'est le fait même de leur création qui résout de pareils problèmes : là est le point essentiel, et pour obtenir davantage, il ne faudrait, suivant l'expression de Daubenton, que « le temps, l'espace et le repos », puissants moyens qui n'appartiennent qu'à la nature. »

Sénarmont d'ailleurs se défend de prétendre qu'elle a procédé. comme dans plusieurs de ses expériences, en opérant après coup sur des produits tout formés pour les faire cristalliser ou pour en modifier la composition par des menstrues appropriées. « Je ne pouvais reproduire, dans toute leur réalité, les phénomènes naturels; mais si les conditions initiales de ces phénomènes, et le milieu dans lequel ils se sont accomplis, se rapprochaient dès l'origine de ce que j'ai cherché à réaliser, n'est-il pas évident que les éléments chimiques ne pouvaient s'unir et les espèces minérales se former que dans l'état où je les ai obtenues, puisque ces conditions suffisent même pour métamorphoser ou détruire des combinaisons préexistantes. »

La méthode expérimentale, employée dans toutes ces expériences, consiste essentiellement à produire les réactions convenables dans un milieu liquide et dans des vases hermétiquement clos, qu'on peut chauffer à une haute température.

L'auteur mettait en présence les divers agents chimiques dans des tubes de verre à demi remplis d'eau et scellés à la lampe, après qu'on y avait fait le vide. Si ces agents sont de nature à se décomposer immédiatement, on les place d'abord dans des tubes séparés, et un retournement les mélange en temps opportun, on peut aussi enfermer l'une des dissolutions dans une ampoule très mince avec une bulle d'air : la dilatation de cet air brise l'ampoule quand la chaleur est devenue assez forte.

Des tubes en verre épais, suffisamment étroits, supportent des pressions considérables. On peut les rendre capables de résister à des efforts énormes en les plaçant dans un canon de fusil fermé, et lui-même presque rempli d'eau. La tension de la vapeur du dehors en dedans et du dedans en dehors s'équilibre alors sur les

deux parois extérieure et intérieure du tube en verre. Il est utile de faire braser au laiton un tampon de fer à l'une des extrémités de ces canons de fusil; du côté de la culasse est adapté un bouchon à vis dont la tête vient en recouvrement s'appuyer sur l'épaisseur même de cette culasse; entre ces deux surfaces planes on interpose un anneau en cuivre rouge ductile, qu'on écrase ensuite par une forte pression. Ce moyen produit une clôture hermétique qui résiste assez bien à une haute température. Il est difficile, néanmoins, d'éviter toute fuite, et, quand on chauffe longtemps, il arrive quelquefois que cette seconde enveloppe se vide et devient inutile.

Sénarmont déposait les tubes couchés sur le dôme des fours à gaz de l'usine d'Ivry. Lorsqu'on choisit convenablement l'emplacement et qu'on ensevelit les vases dans du poussier de charbon, on peut obtenir sur ces fours des températures à peu près constantes de puis 100° jusqu'au rouge sombre. Un thermomètre, plongé dans le poussier de charbon, servait à évaluer la température d'une manière qui n'était pas absolument rigoureuse, celle-ci n'étant pas d'ailleurs tout à fait invariable.

Il importe de se mettre en garde contre les explosions, qui sont fréquentes et d'une grande violence, malgré la petite quantité de liquide.

On doit choisir des tubes en verre vert et dur; malgré cette précaution, ils sont quelquefois fortement corrodés par l'eau pure longtemps surchauffée. Cette altération est bien plus forte par des liqueurs acides, plus encore peut-être par des liqueurs alcalines, et il y a lieu, dès à présent, d'en signaler les résultats.

La croûte externe du verre paraît moins attaquable que sa masse; elle se soulève en larges écailles criblées de vacuoles et composées de silice pure; du côté de la paroi superficielle, elles sont faiblement dépolies; mais du côté où elles étaient primitivement adhérentes, elles sont hérissées d'aspérités semblables à une végétation microscopique. Le verre, dépouillé ainsi de son épiderme, présente la même apparence.

Quelques parties de ces écailles siliceuses agissent fortement sur la lumière polarisée à la manière de cristaux.

Il résulte généralement de cette altération du verre qu'une

certaine quantité de silice gélatineuse entre en dissolution ou flotte en suspension dans le liquide.

On verra plus tard que certaines cristallisations paraissent se former de préférence au milieu du réseau siliceux adhérant au verre et aux écailles soulevées.

Dans les conditions d'expérience où il s'est placé, l'auteur a obtenu quelquefois des résultats inattendus, parce que les réactions chimiques ordinaires se trouvaient interverties, mais plus habituellement on pouvait en prévoir et en combiner à l'avance les effets. Il faut indiquer brièvement les principes qui ont servi de guide et les phénomènes observés dans cette longue série de recherches.

L'élévation de température produit toujours une tendance à la déshydratation ; un milieu liquide en retarde peut-être l'effet, mais ne paraît pas exercer par lui-même une très grande influence. Les corps dépouillés ainsi de leur eau de constitution prennent d'ailleurs des propriétés chimiques spéciales, forment de nouvelles combinaisons ou abandonnent leurs combinaisons primitives. C'est ainsi qu'à une certaine température, une dissolution de sulfo-antimonite alcalin verdit, et qu'en présence d'un excès d'acide carbonique elle dépose du sulfure d'antimoine anhydre. C'est ainsi que la silice gélatineuse, devenue presque indifférente aux affinités chimiques, se sépare de ses dissolutions à l'état de quartz cristallisé, ou qu'une dissolution étendue de perchlorure de fer se dédouble en acide chlorhydrique libre et en sesquioxyde anhydre.

Les corps déshydratés deviennent quelquefois aptes à entrer, à l'état naissant, en combinaison avec quelque élément nouveau qui remplace l'eau éliminée. Lorsque cet élément se trouve dans le milieu, naturellement ou en vertu d'une pression qui l'y maintient, il se produira des composés permanents qui n'auraient pu prendre naissance dans des circonstances différentes, mais qui persistent une fois formés et peuvent même être très stables. Telle est évidemment l'origine de beaucoup de sulfures et de carbonates.

L'excès de soufre des polysulfures alcalins les abandonne facilement, et ces polysulfures seront, en général, d'énergiques agents de sulfuration. Toutefois leur action peut être singulière-

ment modifiée par leur mélange avec les bicarbonates. Si l'on chauffe en vase clos une dissolution mixte de polysulfure et de bicarbonate alcalin, vers 200°, il n'y a plus simplement mélange : la solution se décolore et ne paraît renfermer que de l'hyposulfite et du protosulfure avec un excès d'acide carbonique en dissolution forcée; quand on ouvre le vase, cet acide carbonique, mêlé d'acide sulfhydrique, se dégage avec effervescence. On comprend donc que, suivant les proportions relatives du polysulfure et du bicarbonate, le mélange agira comme sulfurant ou comme désulfurant avec une énergie variable.

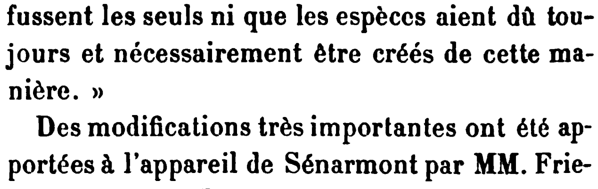
A cause de cet antagonisme du soufre et de l'acide carbonique, qui tendent à se déplacer mutuellement, et sous cette double influence qui s'équilibre presque dans des limites assez étendues, les éléments se réuniront à peu près librement, par leurs affinités propres, en combinaisons définies et permanentes.

Les bicarbonates alcalins, ajoute Sénarmont, ne sont pas d'ailleurs seulement des désulfurants, ils soustrairont presque toujours l'excès d'élément électro-négatif quelconque, qui ne serait pas retenu dans une combinaison très intime; c'est ainsi, par exemple, qu'ils modifient la composition des sulfo-arsénites et des sulfo-antimonites. Cette tendance, balancée et peut-être limitée par les affinités croissantes de l'acide carbonique éliminé, qui reste en dissolution dans le menstrue, ramènera généralement les composés aux proportions fixes les plus stables, et ces proportions correspondent presque toujours à quelque espèce minérale définie.

Le résultat final de l'action des bicarbonates alcalins varie d'ailleurs d'une manière remarquable sous l'influence de la température et probablement de la déshydratation qu'elle est capable de produire. Ainsi le persulfure d'antimoine, qui forme habituellement avec les carbonates alcalins une dissolution à peine colorée donne souvent à une haute température une dissolution verte qui dépose d'abord du sulfure d'antimoine anhydre cristallisé, puis séparément du soufre pulvérulent enlevé ainsi à la combinaison antimoniale primitive. L'or musif, le réalgar, présentent des phénomènes semblables; mais ces effets, faciles à constater, exigent certaines proportions relatives, des conditions déterminées de température et de concentration. Avec des circonstances diffé-

rentes, les produits sont différents. Toutes ces particularités méritent sans doute une étude spéciale, mais l'auteur s'est borné d'abord à constater les faits sans poursuivre des expériences trop éloignées de l'objet principal de ses recherches.

« Avec ces moyens d'action et quelques autres d'un effet moins général qui seront détaillés plus loin, j'ai formé artificiellement, dit-il, un grand nombre de composés naturels. Chaque famille de minéraux vient se grouper autour d'un agent générateur commun; on pourrait donc les classer ainsi en raison de la composition présumée des déjections thermales qui auraient servi à les produire. Je n'ai pas voulu faire ce rapprochement trop absolu, et qui me paraît aller au delà de l'interprétation immédiate des faits; j'ai obtenu, en effet, par des moyens naturels, un certain nombre d'espèces minérales, mais je n'ai pas démontré que les moyens



fussent les seuls ni que les espèces aient dû toujours et nécessairement être créés de cette manière. »



Fig. 5. — Tube propre aux expériences de voie mixte; modèle de M. Daubrée.

Des modifications très importantes ont été apportées à l'appareil de Sénarmont par MM. Friedel et Sarasin. La principale consiste à doubler les tubes de fer d'une couche continue de platine. La fermeture aussi a été modifiée; elle est obtenue au moyen d'une rondelle de platine écrasée entre la tranche du tube et un disque d'acier sur lequel pèsent une ou plusieurs vis de pression (fig. 5). Il est très commode pour le nettoyage du tube que celui-ci soit muni d'une semblable fermeture à chacune de ses extrémités.

Pour chauffer pendant longtemps à une température parfaitement déterminée, il est très avantageux d'employer l'appareil de M. Wiesnegg (fig. 6) essentiellement composé d'un bloc de fonte percé de trous où s'engagent les tubes : un régulateur de M. d'Arsonval commande l'admission du gaz qui produit un chauffage beaucoup plus régulier que n'importe quel autre combustible.

Les explosions qui préoccupaient Sénarmont à si bon droit ne sont véritablement plus à craindre avec de semblables dispositifs.

Lawrence Smith avait donné à l'appareil une disposition spéciale[1]. Dans une masse cylindrique de fer, il fit creuser une cavité légèrement conique de 3 à 4 centimètres de diamètre, l'épaisseur de cette sorte de vase restant de 10 à 10 centimètres et son poids de 6 kilogrammes environ. Une capsule de platine à larges bords épousait exactement l'intérieur de la cavité du vase dont les bords bien aplatis étaient recouverts par ceux de la capsule. Un disque

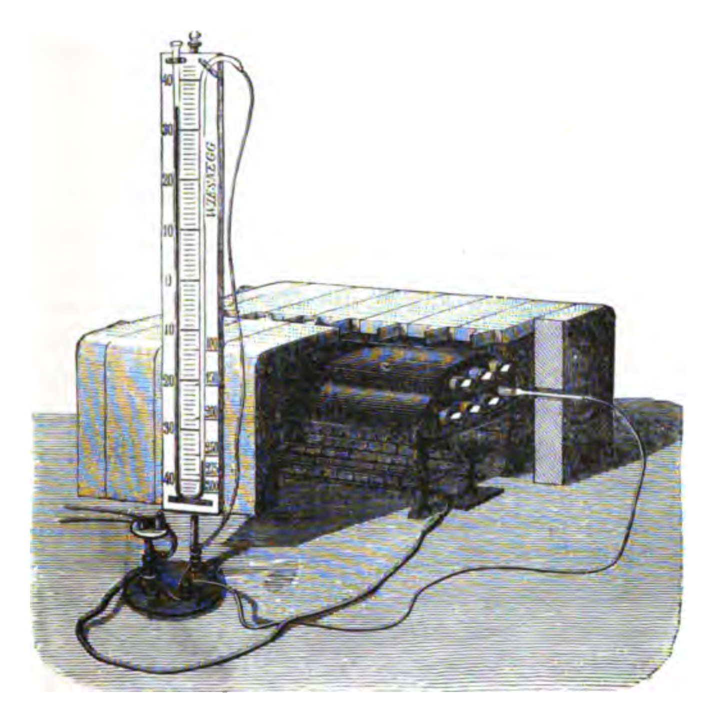


Fig. 6. — Bloc de fonte de Wiesnegg destiné au chauffage des tubes dans les expériences de voie mixte.

de platine serré convenablement par une plaque de fer épaisse maintenue avec des vis recouvrait la capsule. Pour éviter toute fuite, M. Smith plaçait entre les rebords de la capsule et son couvercle quelques feuilles d'un papier ordinaire épais, ce qui suffisait pour des températures ne dépassant pas 200 ou 250 degrés ou de papier d'amiante pour des températures plus élevées

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. II, p. 316, 1879.

ou enfin un anneau de fil d'or ou de platine quand il s'agissait de chauffer très fort. Le vase de fer était directement chauffé par une lampe de Bunsen. La chaleur, à cause de la grande masse de vase de fer, restait facilement constante à quelques degrés près. A la capsule de platine, on peut d'ailleurs substituer des capsules d'or ou d'autres métaux.

M. K. de Kroustchoff a donné à l'appareil de Sénarmont une disposition très différente[1]. Au lieu de tubes scellés, il emploie de petits ballons d'un verre très épais et très facilement fusible. Pour rendre leur fermeture à la lampe plus commode, on a fait étirer leur tubulure et on les surmonte d'un petit entonnoir. Le fourneau construit pour dix petits ballons peut servir comme bain de sable ou d'air. C'est une double caisse cylindrique en fer-blanc reposant sur un trépied et portant un couvercle dans lequel est enchâssé un thermomètre. Les ballons scellés sont enfermés chacun dans un étui cylindrique en fer-blanc et l'appareil est chauffé par trois à six becs Bunsen, suivant la température qu'on veut atteindre.

Les réactions obtenues par la voie mixte sont extrêmement nombreuses. On peut les classer à peu près comme celles de la voie sèche.

Un paragraphe sera consacré successivement à chacun des types auxquels elles se rapportent.

Dans toutes, l'eau intervient comme agent minéralisateur, soit seule, soit concurremment avec d'autres substances.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 137, 1887.

# CHAPITRE I

## MÉTHODES DE SIMPLE CRISTALLISATION DE VOIE MIXTE

Aux températures élevées mises en jeu par la voie mixte, l'eau pure manifeste souvent des propriétés cristallogéniques qu'on n'aurait pas soupçonnées. Dans les mêmes conditions, on a pu aussi développer le pouvoir minéralisateur déjà constaté d'autres agents, et par exemple de l'acide chlorhydrique.

Les procédés chimiques ordinaires donnent la silice sous forme gélatineuse, hydratée, plus ou moins condensée, mais toujours amorphe, et se rapprochant tout au plus des opales, sans la forme ni aucune des propriétés du quartz proprement dit. Il était donc très intéressant, comme l'a fait Sénarmont, de chercher les conditions nécessaires à la production du cristal de roche.

La silice gélatineuse, à l'état naissant, est assez soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, et plus encore dans l'acide chlorhydrique étendu. Si l'on chauffe très lentement une pareille dissolution, à 200 ou 300 degrés, la silice anhydre cristallise sous la forme de quartz.

Suivant la description de l'auteur, ce quartz artificiel est, comme le cristal de roche naturel, infusible au chalumeau, insoluble dans tous les menstrues, excepté dans l'acide fluorhydrique. Il cristallise en prismes hexaèdres, terminés à chaque bout par des pyramides hexaèdres. Les faces prismatiques sont finement striées en travers, les faces pyramidales lisses, quelquefois égales, d'autres fois inégalement développées, de manière à produire, par leur assemblage, les irrégularités terminales bien connues; la surface externe est quelquefois cariée; enfin chacune de ces particularités est une reproduction exacte, non seulement des caractères essentiels des cristaux naturels, mais des plus minutieux détails de leur structure.

Presque tous les prismes hexagones se couchent horizontale-

ment sur le porte-objet du microscope, ils sont parfaitement diaphanes. Si on les observe entre deux prismes de nicol, les faces parallèles qui laissent traverser la lumière se teignent des plus vives couleurs. On peut donc s'assurer très facilement que les lignes neutres sont, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire à l'axe de figure. L'action très sensible de la lumière polarisée fait reconnaître pour du quartz cristallisé des fragments anguleux de forme indéterminée, d'ailleurs parfaitement transparents, qui se produisent toujours en même temps que les cristaux réguliers et ordinairement en beaucoup plus grande quantité.

« Cette formation artificielle du quartz par voie humide, ajoute Sénarmont, n'est que la démonstration expérimentale d'un fait établi sur des preuves rationnelles nombreuses. Le cristal de roche enveloppe, en effet, dans sa masse, des matières minérales qui semblent y avoir été déposées exprès comme des *témoins naturels*, des *pièces d'essai* qui attestent son origine. Ainsi, il est souvent criblé de vacuoles à demi remplies de gaz et de liquides très volatils; il renferme des cristaux de fer spathique, de fer hydroxydé, de chlorite; il incruste des carbonates et des hydrates; il se trouve, enfin répandu au milieu des gypses et des terrains stratifiés de tous les âges. »

L'auteur obtenait une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique en délayant le chlorure de silicium dans l'eau, ou, plus simplement, en décomposant une dissolution étendue de silicate alcalin par l'acide chlorhydrique dilué. Un grand excès d'acide empêcherait ou retarderait la déshydratation d'une partie de la silice, et serait, par conséquent, un obstacle à la formation du quartz.

Pour mettre la silice gélatineuse à l'état naissant, en présence d'une dissolution très chargée d'acide carbonique, il faut ajouter dans des tubes en verre, à une dissolution de bicarbonate de soude, une ou deux gouttes de silicate alcalin et un excès d'orpiment ou de réalgar. Aucune réaction ne s'établit à froid, et il est facile de fermer le tube de verre, après l'avoir purgé d'air; à chaud, au contraire, les sulfures déplacent l'acide carbonique, sans agir eux-mêmes sur la silice gélatineuse.

On n'obtient dans chaque opération que 1 ou 2 milligrammes

de sable quartzeux très fin que l'on purifie par lévigation dans un verre de montre, ou que l'on débarrasse des sulfures d'arsenic en le traitant successivement par la potasse et par l'eau régale. Nous avons déjà dit qu'on n'obtient pas toujours des grains de forme régulière, mais qu'ils agissent constamment sur la lumière polarisée.

MM. Friedel et Sarasin ont également fait cristalliser la silice sous la forme de quartz en soumettant, à une température inférieure au rouge, en présence de l'eau un mélange de silice gélatineuse en grand excès, d'alumine précipitée et de potasse[1]. Au bout de quatorze heures dans une première expérience et de trente-huit heures dans une deuxième, ces auteurs ont trouvé la silice cristallisée en totalité ou au moins en très grande partie. La première opération a donné des myriades de petits cristaux très réguliers ne présentant que le prisme hexagonal $e^2$ terminé par la double pyramide $p\ e^{\frac{1}{2}}$. Dans la deuxième opération, les cristaux étaient beaucoup plus gros, mais ceux qui sont isolés sont tous brisés à l'une de leurs extrémités. Ils sont accompagnés de petites masses de quartz cristallisé formées de cristaux accolés et divergeant autour d'un centre dont la surface externe est entièrement recouverte de pyramides hexagonales comme certaines géodes de filons. Sur ces masses sont souvent implantés des cristaux isolés et les grands cristaux que l'on rencontre détachés s'étaient évidemment formés dans les mêmes circonstances.

Le quartz cristallisé a été obtenu par M. de Kroustchoff avec un dispositif relativement très simple[2] et qui consiste simplement à tenir en vase clos, à la température de 250°, une solution de silice dans l'eau pure.

On soumet à la dialyse une dissolution de 112 grammes de silicate de potasse (lessive potassique absolument pure, saturée de silice amorphe préparée par le fluorure de silicium) dans un litre d'eau distillée additionnée de 68 grammes d'acide chlorhydrique concentré et on renouvelle l'eau du dialyseur jusqu'à ce qu'elle ne donne plus de trace de précipité par le nitrate d'argent. Plusieurs

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. II, p. 113, 1879.

[2] *American Chemist*, t. III, fasc. 8, p. 281, 1873; et *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 31, 1887.

petits ballons (de 250 centimètres cubes de capacité, aux parois très épaisses (environ 5 millimètres) remplis à moitié de la dissolution siliceuse et fermés au chalumeau à gaz), ont été chauffés dans un bain d'air à une température de 250 degrés, presque chaque jour de une à trois heures pendant au moins six mois. Dans le cours de l'expérience, trois ballons éclatèrent, la température s'étant par mégarde élevée à 320 degrés. Le quatrième enfin, dont les parois intérieures paraissaient ternes, subit le même sort après avoir supporté six mois d'expérience, de sorte que la plus grande partie du précipité floconneux blanchâtre qui s'était formé dès le premier jour fut perdue. « Or, dit l'auteur, en examinant avec le doigt quelques parcelles du précipité adhérant aux parois intérieures du ballon, je fus bien surpris d'y sentir des grains durs rayant le verre. Il était facile de se convaincre, à l'aide d'une simple loupe, que toutes ces particules étaient de magnifiques cristaux de quartz, dont le plus gros avait une longueur de 8 millimètres et une épaisseur de 3 millimètres. Ils offrent tous le type du quartz filonien : le prisme $e^2$ et le rhomboèdre $p$ prédominants, le rhomboèdre $e^{\frac{1}{2}}$ au contraire peu développé; deux fois j'ai pu en outre constater le plan dissymétrique trapézoïde $x = (b^{\frac{1}{4}}, d^1, d^{\frac{1}{2}})$ avec stries parallèles à l'arête $e'x$. »

Du fluorure de calcium, récemment précipité et gélatineux a été enfermé par Sénarmont dans un tube de verre avec une dissolution de bicarbonate alcalin et une ampoule renfermant une quantité d'acide chlorhydrique insuffisante pour décomposer tout le carbonate. Le tube a été chauffé à 250 degrés environ pendant soixante heures. Le fluorure de calcium, en présence de cette dissolution sursaturée d'acide carbonique, s'était transformé en un sable blanc qui paraît, sous le microscope, composé de petits cubo-octaèdres transparents, et sans aucune action sur la lumière polarisée.

Suivant MM. Scheerer et Drechsel[1], on voit de la fluorine cristalliser en cubo-octaèdres quand on soumet en vase clos, à la température de 240 degrés, un mélange de fluorure de calcium avec de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. Ce minéralisateur peut

[1] *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. VII, p. 63.

être remplacé par le chlorure de calcium ou par le fluosilicate de chaux.

Suivant la remarque de Sénarmont, la baryte sulfatée, cristallisée, est la gangue dominante de beaucoup de filons concrétionnés; son insolubilité n'est évidemment pas absolue, et l'immense quantité de liquide qui a circulé pendant des siècles dans les canaux souterrains, suffirait pour expliquer la formation de ses cristaux. Il y avait, néanmoins, un vif intérêt à examiner si certains menstrues ne favoriseraient pas la dissolution, et, par suite, la cristallisation du sulfate de baryte.

Aussi l'auteur a-t-il enfermé dans plusieurs tubes un même poids de sulfate de baryte récemment précipité, avec un même poids d'eau distillée pure, ou chargée de diverses quantités de bicarbonate de soude, de sulfure de sodium et d'acide chlorhydrique. On les a ensuite exposés, côte à côte, à une température d'environ 250 degrés, soutenue pendant soixante heures. Le sulfate de baryte s'est dissous en quantité notable dans les dissolutions de bicarbonate de soude, et s'est ensuite déposé, sur les parois des tubes, en petits cristaux transparents, facilement reconnaissables au microscope pour des prismes rhomboïdaux droits, agissant régulièrement sur la lumière polarisée, puisque deux lignes neutres sont dirigées suivant les deux diagonales du rhombe.

Ces prismes sont appliqués sur le verre par leur base et ne portent aucune modification. On sait que cette forme primitive est propre à la baryte sulfatée de certains gisements, où elle accompagne aussi des carbonates.

Les cristaux formés dans les dissolutions chlorhydriques sont plus volumineux et aussi un peu plus compliqués. Beaucoup d'entre eux portent les trois faces primitives et la face $h^1$ qui tronque tangentiellement l'arête verticale obtuse; d'autres montrent, en outre, les troncatures $a^2$, qui reposent symétriquement sur les angles obtus de la base; sur d'autres, enfin, les faces $h^1$ et $a^2$ sont accompagnées des faces $e^1$, qui reposent symétriquement sur les angles aigus de la même base.

L'auteur n'a pas observé de dissolution sensible du sulfate de baryte dans l'eau pure ou dans les sulfures alcalins.

En chauffant en tube scellé, dans l'acide chlorhydrique, les sul-

fates amorphes de baryte, de strontiane et de plomb, M. Bourgeois a obtenu la reproduction de la barytine (déjà réalisée par Sénarmont, comme on vient de le dire), de la célestine et de l'anglésite[1].

Il résulte des expériences de M. Friedel[2] que l'alumine amorphe cristallise sous la forme de corindon quand elle est soumise pendant une vingtaine d'heures à 530 ou 535° à l'action d'une lessive de soude. Les cristaux produits sont des rhomboèdres basés, très aplatis parallèlement à la base, parfois colorés en rouge rubis, sans doute par un peu de chrome contenu dans l'alumine.

La cristallisation de la calcite en rhomboèdres a été obtenue par MM. Friedel et Sarasin dans leur tube d'acier garni de platine[3]. L'expérience a été faite à 500° et continuée pendant dix heures; l'appareil contenait le carbonate de chaux, provenant de la précipitation de 3 grammes de chlorure de calcium par le carbonate de soude, avec une solution de 10 grammes de chlorure de calcium fondu dans 60 à 70 centimètres cubes d'eau.

Les auteurs ont obtenu ainsi une poudre cristalline formée de rhomboèdres primitifs de calcite, un assez grand nombre de ces rhomboèdres présentant la base ; il y a aussi quelques lamelles fortement basées, analogues à celles que l'on rencontre dans certains filons des Alpes.

Dans une deuxième expérience on a ajouté à l'eau 20 grammes de chlorure de calcium au lieu de 10 et on a obtenu une très belle cristallisation de calcite en rhomboèdres primitifs assez grands pour pouvoir être mesurés facilement au goniomètre de réflexion.

Il ne s'est pas formé d'aragonite, même pendant la période de refroidissement qui dure pourtant quelques heures.

La pyrochroïte ou hydrate manganeux cristallisé a été reproduite par M. de Schulten[4], en chauffant à 160 degrés, à l'abri de l'air, la dissolution de l'hydrate manganeux dans la potasse. Elle se présente en prismes hexagonaux très aplatis, transparents et un peu rougeâtres.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 323, 1887.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIV, p. 7, 1891.
[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. VII, p. 304, 1885.
[4] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 326, 1887.

En chauffant à 150 degrés environ, dans des tubes scellés à la lampe, du réalgar artificiel réduit en poudre avec une dissolution de bicarbonate de soude, Sénarmont a reconnu que la dissolution se fait complètement et dépose, sur les parois des tubes, des cristaux qui atteignent souvent un quart de millimètre de diamètre ; il se forme ensuite un précipité jaune orangé pulvérulent, qui paraît être un mélange de réalgar et d'orpiment, et qu'il est très facile de séparer des cristaux, par lévigation.

Ces cristaux ont le même éclat, la même couleur, la même transparence, la même action sur la lumière polarisée, que le réalgar naturel; presque tous reposent sur la base *p* du prisme rhomboïdal oblique, et sont généralement simples : on y distingue seulement les faces primitives *m*, et quelquefois la face *g*, qui tronque tangentiellement les arêtes latérales. Un plus petit nombre repose sur les faces latérales *m* et montre alors les faces $h^x$ et $g^x$ placées par couples sur les arêtes verticales antérieures et postérieures, et sur les arêtes latérales.

Ces cristaux ont la composition du réalgar.

L'orpiment traité comme le réalgar, abandonne quelquefois des cristaux de réalgar très nets et tout aussi volumineux que dans l'expérience précédente. Cette réaction paraît dépendre d'une certaine température et du degré particulier de concentration de la solution alcaline; il se forme probablement, dans ce cas, du sulfo-arséniate.

On n'obtient artificiellement par voie humide l'antimoine sulfuré qu'à l'état d'hydrate, et il est inutile de rappeler ici la manière dont il se comporte avec les alcalis et les carbonates alcalins. On va voir qu'avec certaines conditions de pression et de température, ces réactions sont complètement interverties.

Le sulfure d'antimoine hydraté perd dans l'eau pure son eau de combinaison à 300 degrés environ, et prend une couleur grise et l'aspect métalloïde; mais quand on le produit ainsi, on ne l'obtient jamais parfaitement cristallisé.

Sénarmont a chauffé à 250 degrés environ dans des tubes de verre scellés à la lampe, du sulfure d'antimoine avec une dissolution de bicarbonate de soude. La dissolution était complète et de couleur verdâtre ; elle a déposé sur les parois du tube une croûte cristal-

line grise, à l'éclat métallique, hérissée de longues aiguilles groupées sous forme de houppes ou entre-croisées dans tous les sens.

Si l'on traite de la même manière le *soufre doré* $Sb^2 S^5$, on obtient un résultat semblable; mais du soufre pulvérulent se dépose en même temps que les cristaux métalloïdes, et il faut les en débarrasser par lévigation.

Ces cristaux ne sont autre chose que l'antimoine sulfuré $Sb^2 S^3$, de même forme que le sulfure naturel, avec la même couleur et le même éclat. On distingue très nettement, sous le microscope, des prismes très déliés, très brillants, de plus de un millimètre de longueur, striés longitudinalement comme les cristaux naturels, et terminés comme eux par le pointement à quatre faces $b^1$ qui remplace la base rhombe; ils sont d'ailleurs associés absolument comme les cristaux aciculaires qu'on voit dans les collections, et chaque parcelle du produit artificiel convenablement grossie est une image parfaite des groupes naturels.

L'antimoine sulfuré artificiel a la composition correspondante à la formule $Sb^2 S^3$.

L'action du bicarbonate de soude sur le sulfure d'antimoine varie avec l'état de concentration des liqueurs et la proportion relative des matières réagissantes.

Lorsque la dissolution alcaline est en excès, trop concentrée, ou lorsqu'elle contient un peu de carbonate neutre, la dissolution du sulfure d'antimoine est peu colorée, on obtient peu ou point de sulfure en cristaux, et il se produit presque immédiatement un dépôt pulvérulent, dense et d'un rouge brique, qui cesse d'ailleurs très vite de se former, avant même que la température soit descendue à 120 ou 140 degrés.

Ce dépôt ne ressemble en rien au kermès floconneux et brun des pharmacies, mais paraît identique à la variété d'oxysulfure naturel qui saupoudre souvent d'un enduit rouge pulvérulent les cristaux d'antimoine sulfuré.

Le précipité rouge artificiel ne se montre pas cristallin sous le microscope, et il s'est formé si brusquement, qu'il aurait difficilement pu prendre une structure régulière. S'il a été desséché à 25 ou 30 degrés, il n'abandonne pas d'eau, même lorsqu'on le

fond ; et lorsqu'il a été bien lavé, il ne contient pas d'alcali. Mais il cède de l'oxyde d'antimoine à l'acide chlorhydrique faible ou au tartrate acide de potasse.

Du sulfure de bismuth obtenu par voie humide et mis en digestion dans une dissolution de bicarbonate de soude à 200 degrés environ, ne se dissout pas sensiblement; il se dissout, au contraire, dans un sulfure alcalin et cristallise sur les parois des tubes en masse grise et spongieuse qui se montre sous la loupe composée de filaments feutrés et hérissée de petits cristaux aciculaires. Ces derniers ont un éclat métallique assez vif, une couleur grise plus sombre que celle des cristaux d'antimoine sulfuré desquels ils se rapprochent d'ailleurs par les caractères de similitude qui suivent ordinairement l'isomorphisme. Ces cristaux, comme ceux d'antimoine sulfuré, sont fasciculés ou entre-croisés, cannelés longitudinalement, et plusieurs montrent le pointement à quatre faces $b^1$ qui remplace la base : ce pointement est moins distinct, parce que les aiguilles sont beaucoup plus fines.

Le cinabre se dépose en cristaux rhomboédriques dans un tube scellé où l'on chauffe à 100° du sulfure de mercure précipité en présence d'acide chlorhydrique. Henri Sainte-Claire Deville et Debray qui ont réalisé cette synthèse[1] en attribuaient le résultat « à la solubilité variable du produit correspondant aux légères oscillations de la température de l'expérience ».

[1] Fouqué et Michel Lévy, *Synthèse des minéraux et des roches*, p. 315, 1882.

## CHAPITRE II

### MÉTHODES DE SIMPLE DÉCOMPOSITION DE VOIE MIXTE

Dans beaucoup de circonstances, les conditions de la voie mixte déterminent la décomposition partielle des composés, avec mise en liberté d'espèces ainsi engendrées. Un exemple sur lequel Sénarmont a appelé l'attention concerne la séparation du sesquioxyde de fer à l'état d'hématite rouge. Comme il le fait remarquer, ce mode de production n'a pas sans doute un rapport immédiat avec la formation des gîtes concrétionnés, ni même avec la présence de l'oxyde anhydre dans les terrains sédimentaires ; mais il paraît se rattacher à la génération des dépôts qui, comme ceux du fer oligiste, présentent une sorte d'état intermédiaire, de transition mixte entre les formations par *incrustation* et par *sublimation*.

Si l'on chauffe à 250 degrés environ une dissolution étendue de perchlorure de fer, l'acide chlorhydrique devient libre, et le sesquioxyde amorphe, rouge, et difficilement soluble, se précipite entièrement de la liqueur acide ; l'indifférence chimique qu'il acquiert ainsi a suffi pour dédoubler la combinaison préexistante. C'est un phénomène analogue à la déshydratation par voie humide, mais qui, d'un autre côté, rappelle la production du fer spéculaire au moyen de la double décomposition du perchlorure de fer et de l'eau en vapeur.

Dans ces conditions, Sénarmont a pu déshydrater l'hydrate de sesquioxyde de fer tout formé, mis en suspension dans l'eau pure et dans des dissolutions saturées de sel marin ou de chlorure de calcium. Rien n'indiquant d'ailleurs que ces températures fussent les plus basses auxquelles on puisse obtenir les mêmes effets.

Si l'on remarque maintenant, comme le fait l'auteur, que le sulfate de chaux se précipite anhydre dans un liquide surchauffé, et que la solubilité du carbonate de soude, supérieure à celle du chlorure de sodium, croît bien plus rapidement avec la chaleur, on pourra s'appuyer sur les réactions étudiées isolément, et qui sont relativement simples, pour arriver à concevoir les phénomènes complexes qui ont donné naissance à l'association multiple de matières minérales qu'on observe si souvent dans la nature et qui, comme on le verra, s'est reproduit maintes fois dans les expériences.

On pourra, en effet, s'expliquer ces phénomènes, sinon dans leurs détails, au moins dans leur ensemble, par diverses combinaisons qui satisferaient également aux données générales du problème : il suffisait, par exemple, que les eaux chargées de chlorure de calcium, de magnésium et de fer vinssent se mêler, sous certaines conditions de température, et, par conséquent, de pression, à des eaux saturées de carbonate, et contenant plus ou moins de sulfate de soude, pour donner lieu en même temps à des dépôts de calcaire magnésien, d'anhydrite, d'hématite rouge et de sel gemme.

Une synthèse de la cuprite a été obtenue par Becquerel[1] en chauffant longtemps de 100 à 150° une solution de nitrate de cuivre contenant de l'oxyde de cuivre et une lame du même métal. L'oxydule cristallise en octaèdres réguliers.

M. Riban a réalisé un effet semblable en portant à 175° une dissolution aqueuse de formiate de cuivre[2].

Le formiate d'urane en solution aqueuse dépose vers 175° des prismes hexagonaux verdâtres que M. Riban a reconnus pour de l'hydrate de sesquioxyde d'urane, c'est-à-dire pour de l'uranocre.

Le formiate de plomb, soumis en tube scellé à la température de 250 degrés, a fourni par décomposition de la cérusite, ou plomb carbonaté cristallisé au même opérateur.

Si on chauffe en tube scellé à la température de 132° la disso-

[1] *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 398 et 861.
[2] *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1080 et 1140, 1881.

lution aqueuse du sulfate de magnésie ordinaire, on lui fait perdre 6 de ses 7 équivalents d'eau et il cristallise alors comme la kiésérite.

On pouvait se proposer d'obtenir la karsténite par une déshydratation partielle à haute température en présence de l'eau. C'est dans cette voie que Hoppe-Seyler a tenté une série intéressante d'expériences[1]. A 140 degrés, le gypse maintenu dans l'eau en vase clos a donné un produit fibreux qui ne renferme plus qu'un demi-équivalent d'eau, mais qui, pourtant, n'est pas encore anhydre. On obtient de la vraie anhydrite en substituant la solution de sel marin à l'eau pure, mais il semble que la combinaison ne soit point aussi stable que le minéral naturel puisqu'elle reprend de l'eau à froid par son simple séjour dans l'eau mère qui l'a déposée. C'est sans modification dans le résultat que l'auteur a substitué le chlorure de calcium, ou sel marin.

Des expériences tentées pour produire certains combustibles minéraux, doivent être considérées comme appartenant à la même catégorie et constituent comme un appendice aux faits précédents.

En 1850, M. Baroulier a imaginé à Saint-Etienne un appareil au moyen duquel on peut exposer des matières végétales, enveloppées d'argile humide et fortement comprimée, à des températures longtemps soutenues comprises entre 200 et 300 degrés. Cet appareil, sans être absolument clos, met obstacle à l'échappement des gaz et des vapeurs, de sorte que la décomposition des matières organiques s'opère dans un milieu saturé d'humidité sous une pression qui s'oppose à la dissolution des éléments dont elles se composent.

En plaçant dans ces conditions de la sciure de bois de diverses natures, l'auteur a obtenu des produits dont l'aspect et toutes les propriétés rappellent tantôt les houilles brillantes, tantôt les houilles ternes. Ces différences tiennent d'ailleurs, soit aux conditions de l'expérience, soit à la nature même du bois employé. Des tiges et des feuilles de plantes, couchées entre les lits d'argile laissent, dans les mêmes circonstances, un enduit charbonneux et des empreintes tout à fait comparables à celles des schistes houillers.

[1] *Annalen der Chemie and Pharmacie*, t. LXXXII, p. 348.

# CHAPITRE III

## MÉTHODES DE CONJUGAISON DE VOIE MIXTE

Un grand nombre de synthèses de voie mixte viennent se ranger dans le présent chapitre et concernent tantôt l'union mutuelle de corps simples et tantôt celles de corps composés.

Dans la première série, Geitner[1] a appliqué le dispositif de Sénarmont à la cristallisation artificielle de la stibine. A 200° et par conséquent en vase clos, ce sulfure résulte de la réaction du soufre libre et de l'antimoine pulvérisé. C'est d'ailleurs un fait général, l'antimoine pouvant être remplacé par beaucoup d'autres métaux[2] : l'argent métallique donne de l'argyrose ; le cadmium, la greenockite; etc.

M. de Gramont a fait connaître[3] une expérience qui fournit la boracite dans l'eau surchauffée. Un mélange solide de deux parties de chlorure de magnésium et d'une partie de borax ordinaire est introduit dans un tube en verre de Bohême, épais et peu fusible : on ajoute une petite quantité d'eau, 5 à 10 centimètres cubes pour 50 grammes de mélange des deux sels et on scelle le tube dans une flamme très chaude.

Le tube ainsi préparé est maintenu pendant trois jours à une température de 275° à 280° dans un bain d'huile.

On traite le produit par l'eau bouillante qui dissout le chlorure de sodium et, par plusieurs lévigations, on se débarrasse du borate de magnésie amorphe et gélatineux qui enveloppe le produit principal.

[1] *Journal der Pharmacie*, t. XVI, p. 11, 1848.

[2] La galène cependant n'a pas cristallisé ainsi.

[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIII, p. 252, 1890.

La boracite ainsi obtenue se présente sous la forme d'un sable cristallin blanc, dense, rayant le verre et qui, examiné au microscope, se montre entièrement formé de petits cristaux brillants à symétrie cubique, tétraèdres, tétraèdres pyramidés, octaèdres dont les arêtes sont courbes comme dans certains cristaux ou diamants. Ils sont cependant biréfringents et, taillés en lames minces, ils montrent dans la lumière polarisée que chaque face du tétraèdre est formée de trois secteurs triangulaires dont chacun s'éteint successivement, parallèlement à celui de ses côtés qui forme l'arête de la face tétraèdrique.

On peut combiner l'eau à l'alumine en faisant intervenir la soude comme minéralisateur ainsi que M. Friedel l'a récemment signalé [1]. Si la température n'est pas poussée au-dessus de 400°, on voit cristalliser le diaspore en prismes aplatis, transparents et incolores pouvant atteindre un millimètre de longueur. Ils sont inattaquables aux acides et dégagent de l'eau quand on les chauffe; leur biréfringence est très forte et l'extinction se fait parallèlement à l'allongement qui est négatif; ils sont biaxes et le plan des axes optiques est parallèle au clivage facile $g^1$.

Une série de reproductions de silicates a été obtenue par MM. Friedel et Sarasin, en mettant le mélange des éléments en présence de l'eau surchauffée. Ainsi, un mélange de silicate d'alumine et de silicate de potasse a donné de l'orthose [2]. Les cristaux obtenus présentent tantôt l'aspect des cristaux aplatis des granits vus sur les faces $g^1$, celles-ci étant limitées par les faces $p$, $h^1$ ou plutôt $m$ et $a^1$ ou $a^{1/2}$, tantôt celui des cristaux de quelques trachytes présentant les faces $p$, $g^1$ et $m$, les deux premières dominantes, enfin celui de l'adulaire avec les faces $m$ et $p$ ou $m$, $p$ et $a^1$. Les auteurs ont procédé à toutes les mesures goniométriques désirables pour assurer la caractéristique de leur produit.

Comme les mêmes expérimentateurs l'ont fait voir [3], on peut dans l'eau surchauffée unir le carbonate et le chlorure de plomb de manière à obtenir la phosgénite. La substance se présente en

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIV, p. 8, 1891.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. IV, p. 171, 1881.
[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. IV. p. 175, 1881.

lamelles à base carrée, soit simples, soit modifiées sur les angles et se présentant alors en octogones. L'action de la lumière polarisée prouve bien que ces cristaux sont quadratiques. Les lamelles couchées sur la base ne rétablissent pas le passage de la lumière polarisée; les lamelles, vues latéralement, agissent au contraire fortement.

MM. Friedel et Sarasin ont reproduit en outre l'albite, la topaze et d'autres espèces, en chauffant de même vers 500° avec de l'eau, les substances qui devaient réagir, dans leur tube d'acier garni de platine.

C'est essentiellement à la méthode de conjugaison que se rattache le procédé par lequel M. de Kroustchoff vient d'obtenir la synthèse de l'amphibole. L'auteur introduit successivement dans l'un de ses petits ballons de verre décrits plus haut :

1° Une solution aqueuse de silice hydratée contenant environ 3 p. 100 de silice anhydre;

2° Une solution d'alumine aqueuse. Pour l'obtenir, on dissout de l'alumine hydratée dans une solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité commence à se dissoudre et l'on dialyse la liqueur;

3° Une solution aqueuse d'oxyde ferrique hydraté; on ajoute à une solution aqueuse de sesquichlorure de fer du carbonate d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité commence à ne plus se dissoudre et l'on dialyse la liqueur rouge;

4° De l'hydrate d'oxyde ferreux préparé avec beaucoup de précautions et resté presque blanc;

5° De l'eau de chaux;

6° De l'hydrate de magnésie fraîchement préparé, en suspension dans l'eau;

7° Quelques gouttes d'une lessive sodico-potassique.

Par leur mélange ces matières donnent une espèce de boue gélatineuse; ensuite on fait le vide dans les ballons avec une pompe à mercure et on les scelle au chalumeau.

Plusieurs ballons ainsi préparés ont été soumis pendant trois mois à une température voisine de 550°. Les parois intérieures des ballons étaient fortement attaquées et leur contenu avait pris l'aspect d'une espèce de boue de couleur sale dans laquelle on a

pu aisément reconnaître à l'œil nu de petits cristaux prismatiques aplatis, très brillants, presque noirs et mesurables.

Leur composition et tous leurs caractères sont ceux de l'amphibole.

Avec eux se trouvaient mélangés :

1° De petits cristaux prismatiques vert pâle ayant tout à fait l'allure des minéraux pyroxéniques ;

2° Des grains incolores arrondis de nature zéolithique ;

3° Des petits cristaux parfaitement nets de quartz;

4° Enfin, des lamelles incolores rhombiques que l'auteur rapporte à l'orthose adulaire.

Il y a là une association remarquable.

M. de Grammout obtient la sodalithe par l'action d'une solution de borate de soude sur du silicate de chaux. La densité et la composition du produit formé à 400° maintenus pendant trente-six heures sont celles de la variété naturelle appelée botryolithe. C'est le premier silico-borate à composition définie artificiellement reproduit jusqu'ici[1].

[1] *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 83, 1891.

# CHAPITRE IV

## MÉTHODES DE PRÉCIPITATION DE VOIE MIXTE

Une méthode que Sénarmont appelle par *précipitation*, consiste à précipiter un sel soluble par un bicarbonate alcalin, dans une eau sursaturée d'acide carbonique qui se dégage lentement à une haute température. Cette opération imite évidemment la précipitation lente du carbonate dissous dans un excès d'acide carbonique.

On place, dans une épaisse bouteille de grès, presque pleine d'une dissolution de bicarbonate sursaturée d'acide, une ampoule de verre qui renferme le sel soluble ; on ferme ensuite la bouteille avec un bouchon de liège, de plâtre ou de terre cuite, difficilement perméable au gaz, mais qui cependant les laisse fuir sous une pression forte et prolongée ; on brise ensuite l'ampoule, au moment convenable, par l'agitation, ou au moyen d'une tige qui traverse le bouchon. Ces bouteilles étaient posées debout et ensevelies jusqu'au goulot dans la poussière de charbon.

Sénarmont a constaté que les dissolutions d'un sel d'argent ou de cuivre, chauffés depuis 150 jusqu'à 250°, en présence de matières combustibles quelconques, se réduisent complètement, les sels d'argent avant les sels de cuivre ; de sorte que les deux métaux se précipitent en pellicules ou en filaments séparément dans un même milieu.

« Or, dit l'illustre auteur, la présence de diverses matières combustibles dans les sources thermales ou dans les émanations gazeuses, est un fait bien constaté et presque général. Ces matières peuvent donc avoir contribué à la formation de certains filons, et, au besoin, on pourrait citer, comme preuve, les com-

posés bitumineux qui imprègnent encore beaucoup de roches cristallines et quelques minéraux, par exemple les cristaux de quartz et de baryte sulfatée. »

Lorsqu'il a cherché à produire les mêmes réactions sur le bismuth, l'antimoine, l'arsenic, Sénarmont n'a pu éviter, à 250° et au-dessus, des explosions, causées probablement par un développement de gaz permanents. Avec un degré moindre de chaleur, on n'observe que des indices très équivoques de réduction ; mais on peut obtenir l'arsenic métallique au moyen d'une réaction différente :

Berzélius a établi que, dans certaines conditions, les hyposulfo-arsénites se décomposent par voie humide en produisant un sous-sulfure d'arsenic ($As^{12}S$).

Si l'on chauffe à 250° environ ce sous-sulfure avec une dissolution de bicarbonate de soude, il se dissout un sulfure d'arsenic et de l'arsenic métallique reste à l'état de poudre d'un brun noir. L'auteur l'a séparée de la dissolution chaude pour éviter toute réaction inverse ultérieure. Cette dissolution avait une odeur fétide d'hydrogène arsénié.

Le résidu noirâtre, débarrassé, par lévigation, de quelques flocons plus légers qui auraient pu contenir un peu de sous-sulfure, est de l'arsenic métallique, entièrement volatil, dans un tube fermé, sans aucun sublimé rougeâtre de sulfure d'arsenic. Sa dissolution dans l'acide azotique ne précipite pas l'azotate de baryte.

En traitant à 325° environ du réalgar par une dissolution de bicarbonate de soude contenant un poids de sel au plus égal à celui du réalgar, Sénarmont a obtenu le même résidu brun d'arsenic métallique, plus ou moins mélangé de sous-sulfure.

Ces transformations paraissent d'ailleurs modifiées, non seulement par la température et la proportion relative des substances réagissantes, mais par le plus ou moins de concentration des liqueurs. On a rencontré de nouveaux exemples de ces faits à l'occasion du réalgar et de l'antimoine sulfuré.

L'arsenic métallique obtenu ainsi n'est pas cristallisé, mais le produit naturel ne l'est pas davantage. On remarquera d'ailleurs que ce dernier se rencontre fréquemment dans les mêmes gisements que le réalgar, au moyen duquel il est ici obtenu.

La gerhardite ou nitrate basique de cuivre a été produite par M. Bourgeois en chauffant, en tube scellé à 130°, du nitrate de cuivre avec de l'urée. Le même procédé donne la brochantite avec le sulfate de cuivre et l'atacamite avec le chlorure de même métal[1].

MM. Wells et Penfield obtiennent la gerhardtite en chauffant, à 150° en tube scellé, une solution d'azotate de cuivre avec de la tournure de ce métal.

Chauffé en vase clos à 150°, le mélange des solutions d'argent et des matières organiques donne des filaments et des pellicules métalliques où Sénarmont a reconnu la structure cristalline[2].

Ces expériences ont été reprises par M. Riban, qui, en chauffant en vase scellé vers 175° des dissolutions étendues (5 p. 100 de sel) de formiate ou d'acétate d'argent, a produit des cristaux d'argent mélangés à des filaments métalliques[3].

Une lame d'argent, placée en tube scellé dans de l'acide chlorhydrique et soumise à une température comprise entre 100 et 150° a donné à Becquerel, après un contact prolongé, des cubo-octaèdres de kerargyre. La substitution à l'acide chlorhydrique de ses correspondants du brome ou de l'iode procure le bromure (bro-margyrite), ou l'iodure d'argent (iodargyrite)[4].

Toute une série de reproductions synthétiques de sulfures naturels a été réalisée par M. Baubigny. Pour avoir la millérite, il sature d'hydrogène sulfuré une solution de sulfate acide de nickel et la porte à 80° dans un tube scellé, rempli de liquide seulement à moitié. A la surface de la dissolution il ne tarde pas à se faire une cristallisation de millérite ou nickel sulfuré en aiguilles, difficilement attaquables à l'acide chlorhydrique.

A 200° et par conséquent en vase clos, l'acide sulfureux en solution aqueuse réagit sur une lame de fer métallique et y dépose une croûte cristalline de pyrite. Geitner à qui l'on doit cette synthèse intéressante[5] a obtenu un produit encore plus net en même

[1] *Comptes rendus*, t. CIII, p. 1088, 1886; et *Bull. Soc. Minér.*, t. XIII, p. 66, 1890.
[2] *Annales de chimie et de physique*, t. XXXII, p. 129, 1851.
[3] *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 1082 et 1143, 1880.
[4] *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 938, 1852.
[5] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIX, p. 350, 1884.

temps que plus directement applicable à la géologie, en substituant au métal libre un oxyde de fer et spécialement la magnétite telle qu'elle se présente, par exemple, dans le basalte pulvérisé.

Nous devons rattacher au même ordre de phénomènes les kaolinisations et les serpentinisations de silicates acides qui se scindent en quartz et en silicate qui s'unit à l'eau. C'est en effet une réaction du même module que la réduction d'un oxyde par un combustible : le métal, comme le quartz, s'isole et cristallise et l'oxygène s'unit au combustible pour donner de l'oxyde de carbone ou de l'acide carbonique, comme le silicate s'unissait à l'eau pour donner du kaolin ou de la serpentine.

M. Sorby a le premier réalisé l'attaque de verre par l'eau surchauffée.

M. Daubrée, a publié sur le même sujet une série d'expériences[1] qui ont démontré que le verre ordinaire soumis à l'action de l'eau surchauffée, donne, au bout de quelques jours, deux et souvent trois produits distincts. Les deux premiers sont une matière kaolinique à structure fibreuse et un silicate de soude soluble dans l'eau, le troisième est du quartz cristallisé.

Ce dernier s'est présenté en innombrables cristaux incolores et limpides atteignant parfois 2 millimètres de longueur. M. Hautefeuille s'est assuré que les angles sont rigoureusement ceux du quartz naturel. De plus à un grossissement suffisant on y voit les facettes dissymétriques dites plagièdres et que présente le cristal de roche dans certains gisements des Alpes, du Brésil et d'ailleurs.

Les cristaux de quartz sont tantôt isolés dans la pâte kaolinique et tantôt implantés sur les parois des tubes de verre primitifs. Dans ce cas, ils forment des géodes et des druses.

En même temps que les cristaux dont il s'agit, la pâte transformée contient des globules calcédonieux. M. Daubrée y signale aussi des cristaux remarquables de pyroxène diopside verts ou vert olive : leur forme est celle que Haüy a appelée homonome.

De l'argile de Klingenberg, près Cologne, soumise à l'eau sur-

[1] *Géologie expérimentale*, p. 159.

chauffée a fourni à M. Daubrée des paillettes blanches et nacrées; d'après l'examen de Sénarmont, elles sont hexagonales et uniaxes. Les essais montrent qu'elles sont formées d'un mica ou d'une chlorite.

C'est évidemment à la même série de réaction que se rattachent, au moins pour la plupart, les expériences publiées récemment par MM. Ch. et G. Friedel sur l'attaque de plusieurs minéraux silicatés tels que le mica, par l'eau surchauffée, additionnée de certains réactifs comme les alcalis, la chaux, le chlorure de sodium et le sulfate de soude. Quelques-uns des résultats s'éloignent plus ou moins du type de réaction qui concerne le présent chapitre, mais il y aurait préjudice à désagréger cet important ensemble expérimental. Nous ne craindrons pas de donner avec quelque détail un extrait du travail de MM. Friedel qui paraît ouvrir un jour très fécond à la minéralogie synthétique[1].

Ces chimistes ont commencé leurs études par le mica muscovite. Celui-ci réduit en petits éclats a été chauffé avec des quantités variables de potasse, allant du quart aux deux tiers de son poids et au moins vingt fois son poids d'eau. Une partie du mica est restée inattaquée, mais il s'est formé un très grand nombre de cristaux en prismes hexagonaux non modifiés, la plupart allongés dans le sens de l'axe, quelques-uns en lames parallèles à la base.

Ces cristaux sont attaquables à l'acide chlorhydrique en faisant gelée; ils sont fusibles au chalumeau. Le microscope polarisant y montre une substance uniaxe négative; la composition chimique est celle d'un mélange de deux néphélines potassique et sodique en admettant pour la néphéline la composition très simple, mais jusqu'ici remplacée par des formules plus compliquées : $2\,Si\,O^2, Al^2\,O^3, R^2\,O$.

Ayant répété l'expérience avec la soude, les auteurs ont obtenu la néphéline en cristaux beaucoup plus gros.

Après les alcalis, MM. Friedel ont fait réagir sur le mica le silicate de potasse et cela dans diverses conditions. Tantôt ils ont employé le silicate de potasse dissous, tantôt ils ont ajouté au mica de la silice précipitée et calcinée ou du quartz pulvérisé et de la potasse, pensant que le silicate de potasse se produisant

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. XIII, p. 129, 182, 233 et 238, 1890.

ainsi au fur et à mesure de l'attaque du mica, on pourrait obtenir des cristaux plus volumineux.

La dose de silicate de potasse et de potasse ajoutés étant celle qui devait permettre d'obtenir l'amphigène avec la silice, l'albumine et les alcalis du mica, l'expérience fut continuée trois jours. On trouva alors dans le tube, avec le mica non attaqué, de nombreux et beaux cristaux d'orthose et même des agrégats de cristaux de ce feldspath ressemblant entièrement à certaines sanidines. Par suite de l'attaque incomplète, la silice s'était trouvée en excès par rapport à l'alumine et c'est l'orthose qui s'était formée au lieu de l'amphigène.

Dans un deuxième essai on a mélangé le mica avec à peu près moitié de son poids de silice calcinée et avec 0,7 de son poids de potasse. Après deux jours, le tube renfermait, avec du mica non altéré, et outre les cristaux d'orthose de tout à l'heure et une petite quantité de prismes hexagonaux de néphéline, de beaux cristaux brillants que MM. Friedel considèrent comme de l'amphigène affectant une forme non rencontrée encore dans la nature, mais répondant exactement à la composition de ce minéral.

La sodalithe est résultée d'une expérience où les auteurs avaient chauffé à 500 degrés, un mélange de soude et de mica en proportion convenable avec des quantités de chlorure de sodium allant depuis un tiers jusqu'à presque deux fois le poids du mica. Les cristaux, mélangés d'ailleurs un peu de néphéline, sont des dodécaèdres rhomboïdaux modifiés par les faces du cube et ayant exactement l'aspect des échantillons de sodalithe de la Somma.

Comme la potasse et la soude, la chaux en présence de l'eau attaque le mica à une température voisine de 500°. MM. Friedel ont reconnu qu'avec 5 gr. de chaux pour 6 de mica il se produit alors un silicate d'alumine et de chaux en petits cristaux octaédriques, inactifs sur la lumière polarisée, et ne se rapportant à aucune espèce minérale connue.

En changeant les doses des corps réagissants, les auteurs ont modifié très heureusement les résultats et ils ont réalisé une très intéressante synthèse de l'anorthite en faisant agir sur 6 grammes de mica, 4 grammes de chlorure de calcium 0 gr. 6 de chaux[1].

[1] On a eu les mêmes cristaux d'anorthite avec 12 grammes de mica, 3 de chaux et 10 de chlorure de calcium cristallisé.

Enfin une très importante synthèse réalisée par les mêmes auteurs est celle d'un mica uniaxe, évidemment analogue à celui qui se présente dans les blocs de la Somma. Ce mica était associé en petites paillettes hexagonales brunes, à des prismes d'une substance voisine de la noséane, mais non identique avec elle. On avait attaqué 6 grammes de mica par 3 grammes de soude et 6 grammes de sulfate de soude cristallisé.

C'est à la méthode de précipitation qu'appartient la synthèse de l'analcime par M. de Schulten[1], mais avec une particularité qu'il faut noter. On prend du silicate d'alumine vitreux et on l'attaque par une lessive de soude de façon à en précipiter de la silice qui fera des croûtes dans le tube; mais c'est le résidu de cette précipitation, silicate basique et hydraté qui s'unira à la soude pour constituer le minéral cherché.

Au bout de dix-huit heures, durant lesquelles la température de 180 à 190 degrés a été maintenue, on voit par refroidissement se déposer des trapézoèdres très limpides ayant toutes les propriétés de l'analcime. Ils présentent en particulier les phénomènes de polarisation étudiés par Brewster, Biot, et M. Mallard dans l'analcime naturelle.

[1] *Bull. soc. Min.*, 1880, p. 150.

## CHAPITRE V

### MÉTHODES DE DOUBLE DÉCOMPOSITION DE VOIE MIXTE

La voie mixte s'est montrée extrêmement féconde en synthèse dérivant des phénomènes de double décomposition.

Souvent les choses se passent comme si le pouvoir minéralisateur des liquides renfermés sous pression, s'exerçait à rendre cristallisés des précipités qui, par la voie humide, se produisent à l'état amorphe.

C'est la pensée que semble exprimer Senarmont, dans le passage suivant :

« Plusieurs sulfures, dit-il, se préparent facilement par voie humide, mais il en est un plus grand nombre qu'on n'a pas encore obtenus de cette manière ; il sera d'abord question de ces derniers. Je les ai presque tous formés par double décomposition, à une haute température, d'un sel métallique soluble et d'un sulfure alcalin plus ou moins sulfuré. J'enfermais une dissolution de ce dernier, dans un tube vide d'air, avec une ampoule contenant le sel métallique et une bulle de gaz. Lorsque la double décomposition, précipitait du soufre en excès, il fondait en petites globules et se séparait facilement. Tous les sulfures qu'on obtient ainsi, tous ceux qu'on prépare dans les laboratoires par les moyens ordinaires, sont amorphes ; et, jusqu'ici, on ne leur connaît guère de dissolvant. Je dirai plus tard comment on peut leur faire prendre une structure cristalline. »

L'illustre expérimentateur produit par double décomposition la pyrite de fer, $Fe\,S^2$ à l'état de poussière noire amorphe, s'appliquant quelquefois, en enduit métalloïde jaune, sur les parois des tubes de verre, inaltérable à l'air sec, inattaquable par l'acide

chlorhydrique, facilement combustible. Du bisulfure de fer ainsi préparé depuis plus de deux années, et exposé à l'air, n'a éprouvé aucune modification, malgré son état de division moléculaire. Il est donc très probable que ce produit correspond à la pyrite jaune. Le bisulfure de fer, fourni à la température ordinaire par la réaction lente des sulfates par les matières organiques en décomposition, s'effleurit au contraire assez rapidement, et paraît être une pyrite blanche, peut-être aussi une combinaison en proportion variable.

Lorsqu'on fait réagir de la même manière le protosulfure de sodium sur les sels de fer, on obtient un composé plus stable que le produit correspondant de la double décomposition ordinaire.

On produit le manganèse sulfuré par double décomposition, sous forme d'une poussière d'un noir verdâtre amorphe, s'appliquant quelquefois comme un enduit d'un gris d'acier, sur les parois du verre. Un peu altérable à l'air humide, il paraît inaltérable à l'air sec. On prépare ce sulfure avec un protosulfure alcalin. Si ce dernier contient un excès de soufre, le produit est souillé de bisulfure de manganèse; s'il contient un excès d'alcali, le produit sera souillé d'oxyde. Un persulfure alcalin, mélangé d'un excès de carbonate alcalin, ne donne que du protosulfure de manganèse mélangé lui-même de carbonate, comme le minerai naturel.

La hauérite s'obtient en poussière rouge brique amorphe, s'appliquant quelquefois, comme un enduit transparent rouge, sur les parois des tubes de verre; à peine altérable à l'air lorsqu'il est mouillé, inaltérable lorsqu'il est sec. Il s'obtient comme le précédent, mais avec un persulfure alcalin.

De la même façon se produit le cobalt sulfuré en poussière amorphe d'un gris noir, inaltérable à l'air sec.

Dans les mêmes conditions, le protosulfure de nickel (millérite) constitue une poussière d'un gris noir, amorphe, inaltérable à l'air sec, s'appliquant sur les parois du tube en enduit jaune métalloïde. On le produit ainsi, soit par double décomposition, du chlorure de nickel et du protosulfure de potassium, soit par double décomposition du chlorure de nickel et du polysulfure de potassium, mais en présence d'un grand excès de bicarbonate alcalin.

On n'obtient, par voie humide, le sulfure de zinc qu'à l'état d'hydrate; Sénarmont a produit le sulfure anhydre sous forme d'une poussière blanche, amorphe, inaltérable à l'air sec. Ce sulfure a la composition de la blende, quel que soit l'état de sulfuration du sulfure alcalin.

Quand on précipite par l'hydrogène sulfuré ou par des sulfures alcalins les sels de cuivre correspondants à l'oxyde Cu O, on obtient le sulfure correspondant, ou même des degrés de sulfuration supérieurs. Mais, si cette précipitation se fait en présence d'un excès de bicarbonate alcalin, à 200 degrés environ de température, on produit le sulfure $Cu^2 S$. C'est une poussière noire et amorphe, inaltérable à l'air, inattaquable par l'acide chlorhydrique.

Si l'on met en présence, à 250 degrés environ : 1° un mélange de protochlorure de fer et de chlorure de cuivre à peu près dans les proportions convenables ; 2° une dissolution de persulfure de sodium en quantité insuffisante pour décomposer les chlorures: 3° un grand excès de bicarbonate de soude, on obtient un précipité noir, mélangé de carbonates de fer et de cuivre, qu'on peut enlever au moyen de l'acide chlorhydrique.

Il reste alors une poudre noire, amorphe, inaltérable à l'air, insoluble dans l'acide chlorhydriqne, et qui souvent s'applique sur les parois des tubes comme un enduit métalloïde d'un jaune foncé. Cette pellicule, exposée à l'air, s'irise très rapidement.

Tant que le sulfure alcalin est en quantité insuffisante pour décomposer la totalité des sels de fer et de cuivre, le précipité noir présente la composition de la pyrite cuivreuse, même quand la proportion relative de ces sels varie dans des limites assez étendues.

Tous les sulfures, ceux des laboratoires et ceux qui résultent ainsi d'une double décomposition brusque, sont amorphes. Ils ne prennent même la couleur métalloïde qui leur est propre qu'en s'appliquant sur les parois des tubes de verre. On les trouve cependant cristallisés dans la nature, il faut donc qu'ils se soient formés très lentement et qu'ils aient subi l'action d'un dissolvant.

L'acide sulfhydrique paraît être ce dissolvant dans certaines conditions de température et de pression. En effet, Sénarmont est

parvenu à en faire cristalliser quelques-uns au moyen de ce gaz; mais l'expérience présente des difficultés, et l'on ne peut opérer que sur de très petites quantités de matière.

L'acide sulfhydrique, en effet, n'est pas très soluble dans l'eau et surtout n'a par lui-même qu'un pouvoir dissolvant très faible. Cette faculté paraît, il est vrai, s'accroître notablement avec la température; mais alors il faut une grande augmentation de pression pour retenir le gaz uni au liquide.

On peut se procurer des dissolutions sulfhydriques de deux manières différentes qu'il convient d'indiquer.

On ne pourrait sceller à la lampe un tube de verre contenant une dissolution de gaz, chargée sous une pression de 4 à 6 atmosphères, sans certaines précautions.

Avant donc de saturer le liquide, et après l'avoir introduit dans le tube avec quelques parcelles de sulfure, l'auteur étirait ce tube en ménageant entre deux étranglements consécutifs, un renflement où se trouvait logé librement une boule de cire ou de mastic. La saturation s'obtenait au moyen d'une petite pompe foulante, puis on fondait le mastic, et, d'un coup de piston, on poussait cette matière liquéfiée jusqu'à la partie évasée en entonnoir vers l'intérieur du tube. Une fois solidifiée, elle bouche l'orifice hermétiquement et ne saurait être expulsée au dehors par la pression intérieure, à cause de sa forme conique. On peut donc, sans difficulté, fermer au chalumeau la partie effilée. Cette manœuvre est d'ailleurs, longue et pénible, parce que la saturation se fait mal, même en agitant continuellement le liquide.

Lorsque la présence du soufre en excès n'a pas d'influence nuisible, il est plus simple d'avoir recours à la méthode suivante :

Dans un tube de verre épais et étroit, presque plein d'eau bouillie froide, on introduit quelques parcelles de sulfure métallique et du bisulfure d'hydrogène; le tube vidé d'air est ensuite scellé. La décomposition du bisulfure ne tarde pas à donner une dissolution plus ou moins chargée d'acide sulfhydrique en même temps qu'un dépôt de soufre.

Les tubes chargés par l'une ou l'autre méthode sont exposés à la chaleur, et le sulfure dissous, au moins partiellement, se retrouve avec un aspect plus ou moins cristallin.

Sénarmont a réussi à faire cristalliser ainsi la blende et la galène, qui paraissent assez solubles, la pyrite de fer et la pyrite cuivreuse se montrent plus rebelles; on les obtient pourtant en poudre grenue et avec leur couleur métalloïde. Les résultats n'étaient pas bien concluants avec les sulfures d'argent et de cuivre. « Je n'ai pas, il est vrai, ajoute l'auteur, poussé bien loin ces expériences très rebutantes, et les premières tentatives m'ont paru prouver suffisamment le pouvoir dissolvant de l'acide sulfhydrique. La chaleur semble dégager avec force ce gaz de sa dissolution; car on est exposé à de violentes explosions. Il différerait donc de l'acide carbonique, et parce qu'il dissout moins facilement les sulfures que ce dernier les carbonates, et parce qu'il serait moins soluble dans l'eau quand la température s'élève, de sorte qu'à chaleur égale, ses dissolutions prendraient des tensions plus fortes. Cette double différence expliquerait assez bien la concentration des sulfures en profondeur dans tous les gîtes métallifères et l'accumulation des carbonates vers leur partie supérieure, puisque la faculté dissolvante des eaux chaudes saturées des deux gaz, diminuant inégalement sous une pression hydrostatique décroissante, les matières dissoutes devraient se précipiter successivement, les sulfures avant les carbonates. »

Comme Sénarmont l'a montré, on peut reproduire artificiellement le mispikel de la manière suivante :

En précipitant un sel de fer par du sulfo-arséniure de soude en présence d'un grand excès de bicarbonate de soude, à des températures comprises entre 300 et 350 degrés, ou en faisant réagir dans les mêmes circonstances un grand excès de bicarbonate sur du sulfo-arsénite de fer tout formé, on obtient un produit d'un gris noir, que l'on peut laver avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'ammoniaque, il se présente alors comme une poudre d'un gris de fer lorsqu'elle est sèche, grenue, sans formes cristallines distinctes, inattaquable par l'acide chlorhydrique même concentré; laissant volatiliser un peu de sulfure d'arsenic quand on la chauffe dans un tube de verre fermé, et donnant au chalumeau toutes les réactions du mispikel naturel dont elle a la composition.

Il est d'ailleurs arrivé à l'auteur d'obtenir, accidentellement,

de petits cristaux. Le verre est fortement attaqué dans cette expérience, et l'arsenio-sulfure a cristallisé, dans le réseau de silice, sous les écailles détachées. Plusieurs cristaux ne montrent que les deux faces d'un biseau ($e^2$ ?) qui fait disparaître la base du prisme rhomboïdal, en tronquant les angles aigus de cette base. D'autres sont très allongés, et l'on y distingue les faces verticales *m* du prisme, en même temps que les deux plans du biseau $e^1$ qui le termine. Cette forme est très habituelle au mispikel, et ces cristaux ont, comme le produit naturel, la couleur et l'éclat de l'acier.

Sénarmont a obtenu l'argent rouge arsenical, en décomposant à des températures comprises entre 250 et 350°, un sel d'argent par un sulfo-arsénite alcalin en dissolution dans un excès de bicarbonate de soude ; ou plus simplement, en faisant réagir, aux mêmes températures, une dissolution de bicarbonate de soude sur le sulfo-arsénite d'argent, obtenu préalablement, par double décomposition, à la température ordinaire. L'élément électro-négatif en excès entre en combinaison avec l'alcali, et l'on obtient ainsi un sable rougeâtre, très fin et brillant. La présence d'un petit excès de sulfo-arsénite de soude paraît favoriser la tendance à l'état cristallin.

Ce sable se sépare facilement, par lévigation, du soufre, du sulfure d'arsenic dont il pourrait être souillé accidentellement, et aussi d'une matière brune, floconneuse, amorphe, qui contient de l'argent, du soufre et de l'arsenic, mais qui n'a pas été analysée.

Le résidu ainsi purifié se compose uniquement de cristaux transparents, agissant sur la lumière polarisée, rouges, et qui donnent sous le pilon une poussière rouge clair; ils se comportent au chalumeau comme le produit naturel, et possèdent le même éclat, qui devient surtout très frappant lorsqu'on éclaire le porte-objet du microscope, comme pour l'examen des corps opaques.

Les cristaux isolés sont très nets, mais leur forme paraît assez complexe; plusieurs faces sont partiellement striées. Ceux qui se sont développés au milieu du réseau siliceux, sous les écailles détachées du verre, paraissent affecter la forme de scalénoèdres $d^1$ striés parallèlement aux arêtes latérales de l'hexagone en zigzag. L'argent rouge naturel montre très communément cette forme et

ces striés caractéristiques, et l'on va voir que les cristaux d'argent antimonial ont les mêmes formes, plus faciles à définir, parce qu'ils sont plus volumineux.

L'argent rouge arsenical artificiel a exactement la même composition que le produit naturel.

L'illustre auteur a préparé l'argent rouge antimonial comme l'argent rouge arsenical, mais indifféremment avec un sulfo-antimonite ou un sulfo-antimoniate, le sulfo-antimoniate étant lui-même désulfuré par un excès de bicarbonate de soude. Obtenu ainsi, l'argent rouge antimonial est à l'état de sable presque noir, à gros grains, très éclatant. La présence d'un petit excès du sulfosel de soude paraît favoriser sa tendance à l'état cristallin, bien plus prononcée d'ailleurs que celle de l'argent rouge arsenical.

On purifie de même ce sable, par lévigation, du soufre, du sulfure d'antimoine et du précipité floconneux amorphe dont il peut être mélangé. Ce dernier est moins abondant que dans la préparation de l'argent rouge arsenical. Il faut enfin trier à la loupe quelques aiguilles d'antimoine sulfuré cristallisé, trop lourdes pour être entraînées par le lavage.

Le résidu se compose de cristaux éclatants, très distincts avec une forte loupe, transparents, agissant sur la lumière polarisée, de couleur rouge, et qui donnent, sous le pilon, une poussière rouge de nuance plus claire; ils se comportent au chalumeau comme le produit naturel, et possèdent le même éclat caractéristique. La forme des cristaux isolés est généralement assez complexe. Quelques-uns montrent le rhomboèdre primitif sans aucune modification : ce rhomboèdre domine encore dans d'autres, qui portent en même temps sur leurs arêtes culminantes les troncatures $b^1$ de l'équiaxe, et sur leurs faces quelques stries parallèles aux arêtes latérales de l'hexagone en zigzag. Enfin, le plus grand nombre affecte la forme du scalénoèdre $d^2$, dont les faces sont fortement striées parallèlement aux arêtes du même hexagone, et les sommets fortement tronqués par l'équiaxe.

Les cristaux qui se sont développés sous les écailles détachées du verre, dans le réseau siliceux, ont une forme plus simple; ce sont généralement des scalénoèdres complets striés sur leurs

faces parallèlement aux arêtes latérales de l'hexagone en zigzag. Toutes ces formes sont très habituelles à l'argent rouge naturel, et les stries elles-mêmes sont encore des caractères de plus de ressemblance. Comme les aspérités d'une paroi rugueuse pouvaient être favorables à la cristallisation, et que l'argent rouge naturel est souvent adhérent à une gangue de chaux carbonatée, on a introduit, dans les tubes de verre, de petits fragments de marbre blanc saccharoïde, qui se sont recouverts, en effet, de quelques cristaux d'argent rouge; ceux-ci ne présentaient d'ailleurs rien de particulier, ni dans leur forme ni dans leur volume.

On remarquera que les cristaux d'argent rouge antimonial se développent bien plus facilement que les cristaux d'argent rouge arsenical, aussi paraissent-ils beaucoup plus communs dans les filons.

On peut employer, pour former les carbonates le procédé par *double décomposition*, qui consiste à produire dans des tubes entièrement clos, à une température élevée, la double décomposition d'une dissolution d'un sel soluble et d'un carbonate neutre soluble ou insoluble (carbonate neutre de soude ou carbonate de chaux).

Sénarmont a encore obtenu le carbonate de magnésie, par double décomposition du carbonate neutre de soude et du sulfate de magnésie, vers 160°, et en dégageant à 150° environ, l'excès d'acide d'une dissolution de carbonate de magnésie dans l'acide carbonique.

Le carbonate de magnésie est un sable blanc, cristallin, à peine attaquable par les acides affaiblis, composé de rhomboèdres transparents agissant sur la lumière polarisée et bien reconnaissables au microscope.

Une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, mélangée de chlorure de calcium, ne se trouble pas immédiatement. Si on laisse l'acide se dissiper librement à la température ordinaire, ou si l'on chauffe la dissolution à différents degrés, on obtient des produits divers.

A 100° et au-dessous, lorsque la quantité de chlorure de calcium est plus qu'équivalente à la quantité de magnésie, en issolution, on n'obtient que du carbonate de chaux, sans trace de magnésie.

A 150°, avec une quantité de chlorure de calcium, soit plus soit moins qu'équivalente à la magnésie contenue dans la dissolution, le précipité est du carbonate de magnésie renfermant à peine quelques traces de chaux.

« La dolomie en proportions atomiques, ajoute l'auteur, existe-t-elle comme espèce minérale définie? On doit presque en douter, aujourd'hui que l'analyse nous montre les carbonates de magnésie et de chaux associés en proportions à peu près indéterminées. On peut tout au plus admettre que la composition de ces unions complexes oscille de préférence autour de certains points de stabilité maximum. Correspondent-ils à des températures définies? C'est là une question expérimentale délicate, parce qu'elle doit dépendre de quelques conditions très fugitives. Je n'avais pas de moyens assez faciles de régler la chaleur pour essayer de la résoudre. »

Le même savant a préparé le carbonate de fer pur, à l'état de sable cristallin d'un blanc grisâtre, à peu près inaltérable à l'air sec, et prenant très lentement, même à l'air humide, une faible couleur blonde superficielle. Ce sable est composé de rhomboèdres transparents agissant sur la lumière polarisée, quelquefois très distincts sous le microscope; il a toutes les propriétés du fer spathique.

Il est d'autant plus blanc et plus inaltérable qu'on l'a préparé avec un sel de fer plus complètement exempt de suroxydation. Sa teinte grise paraît aussi, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant moins foncée, et son altérabilité spontanée d'autant moindre, qu'il s'est formé à des températures plus élevées, et plus longtemps soutenues. Peut-être doit-on attribuer à quelques circonstances de ce genre les différences que présentent, à cet égard, les fers spathiques naturels, différences que n'explique pas toujours suffisamment leur composition variable.

Quand on obtient par double décomposition le manganèse carbonaté, il se présente comme une poudre d'un blanc à peine rosé, excessivement fine, dans laquelle on ne distingue des grains cristallins qu'avec un fort grossissement. La *précipitation* donne un produit plus cristallin. Le microscope y montre des grains transparents, groupés en étoiles, agissant sur la lumière polarisée, mais dont il n'est pas très facile de reconnaître la forme.

Il est inaltérable à 100 ou 120° et facilement soluble dans les acides.

On obtient le carbonate de cobalt à l'état de sable cristallin, d'un rose clair, composé de rhomboèdres reconnaissables au microscope et transparents, agissant sur la lumière polarisée, inattaquable, à froid, par les acides azotique et chlorhydrique.

Le carbonate neutre de nickel[1] se dépose à l'état de sable cristallin d'un blanc verdâtre, composé de rhomboèdres transparents, agissant sur la lumière polarisée et bien reconnaissables au microscope. Il est inattaquable à froid par les acides azotique et chlorhydrique.

Le zinc carbonaté, obtenu par *double décomposition*, se présente en poudre blanche extrêmement fine, dans laquelle on ne distingue de grains cristallins qu'avec un très fort grossissement. La *précipitation* donne un produit plus cristallin. Le microscope y montre des grains transparents, souvent groupés irrégulièrement et agissant sur la lumière polarisée mais dont il n'est pas facile de reconnaître la forme.

Il est inaltérable à une chaleur modérée, mais facilement soluble dans les acides.

La nature nous offre le carbonate anhydre de cuivre $Cu^2O, CO^2$, ou mysorine, l'hydrocarbonate bleu auquel on attribue la composition $2CuO, CO^2 + CuO, H^2O$, et l'hydrocarbonate vert $CuO, CO^2 + CuO, H^2O$ ou malachite. La formation de la mysorine et de l'hydrocarbonate bleu paraissent exiger des conditions particulières de température non encore réalisées.

Lorsqu'on précipite, soit par le carbonate neutre de soude, soit par le bicarbonate, ou sel soluble de cuivre, sulfate ou chlorure, à des températures comprises entre 150 et 225°, et lorsqu'on produit dans les mêmes conditions la *double décomposition* du carbonate de chaux et du chlorure de cuivre, on n'obtient que la malachite.

Sénarmont a décomposé une dissolution de perchlorure de fer par du carbonate de chaux ou du carbonate de soude à 300° environ, et il a obtenu, avec du sesquioxyde de fer rouge et anhydre,

[1] Qui ne s'est pas encore rencontré dans la nature.

quelques lamelles micacées rouges flottantes dans la liqueur; mais on ne sait encore si elles provenaient d'une cristallisation, ou si elles étaient formées par des pellicules primitivement déposées et adhérentes sur la paroi du verre.

A 200°, la même décomposition a donné de l'oxyde de fer anhydre rouge très divisé, peu soluble dans l'acide azotique. Enfin, le résultat était encore le même à des températures de 180 et 190° soutenues pendant huit jours.

C'est à l'aide d'un procédé bien voisin de celui de Senarmont que Durocher a provoqué la cristallisation de la barytine en petites tables rhombiques, transparentes et incolores [1]. Il soumettait un mélange de chlorure de baryum et de sulfate d'ammoniaque, dissous dans l'eau, à une température notablement supérieure à 100°, dans un tube scellé à la lampe.

MM. L. Bourgeois et Verneuil [2] ont réalisé une très élégante synthèse de la scorodite en chauffant à 140 ou 150° des fils de fer dans la solution aqueuse de l'acide arsénique. Le métal se recouvre après quelques heures d'une matière gélatineuse grise, assez abondante pour faire prendre le liquide en masse. Ce corps est un mélange d'aséniate ferrique amorphe et d'acide arsénieux en très petits cristaux. L'action continuant, la matière gélatineuse disparaît peu à peu, pour se transformer en scorodite, en même temps qu'il s'en forme une nouvelle quantité bientôt transformée à son tour et cela jusqu'à ce que la solution d'acide arsénique soit trop étendue pour que l'attaque du fer se produise.

Une dissolution de perchlorure de fer, où de l'oxydule de cuivre avait été mise en suspension, fut soumise pendant dix-huit heures par M. Friedel à la température de 250° en tube scellé. Il s'est ainsi déposé de très beaux cristaux verts orthorhombiques ayant la composition et les formes cristallines de l'atacamite naturelle ou oxychlorure de cuivre hydraté [3].

En vase clos, le mélange des solutions aqueuses de nitrate tribasique de cuivre et de chlorure de sodium ont donné au bout

[1] Expérience mentionnée par MM. Fouqué et Michel Lévy, *Synthèse des minéraux*, p. 336.

[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. III, p. 32, 1880.

[3] *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 211, 1873.

de plusieurs heures à Debray des cristaux d'atacamite. L'auteur n'a pu réussir qu'avec le sel de cuivre indiqué [1].

En tubes scellés, portés à la température de 100 à 150° et où une tension supplémentaire était développée par un corps volatil (sulfure de carbone ou éther) Becquerel[2] a fait réagir l'azotate d'argent sur un sulfure alcalin et il a extrait de l'appareil des croûtes cristallines ayant les propriétés de l'argyrose. Le sulfure de plomb cristallisé ou galène s'obtient de la même manière.

[1] *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. VII, p. 104.

[2] *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 938.

# TROISIÈME PARTIE

## LA MÉTHODE DE LA VOIE HUMIDE

---

Un nombre considérable d'espèces minérales peuvent être reproduites par voie humide et sous la pression normale. Les méthodes sont très variées et se répartissent dans les cinq groupes adoptés antérieurement. Les appareils sont aussi très divers; c'est même ici que nous les voyons se compliquer le plus. Les cristallisoirs, les cuves galvanoplastiques, les dialyseurs et les tubes fêlés en représentent les types les plus nets, dont chacun a été modifié de mille façons et dont plusieurs ont été combinés entre eux.

---

# CHAPITRE PREMIER

## MÉTHODES DE SIMPLE CRISTALLISATION DE VOIE HUMIDE

### § Ier. — ÉVAPORATION ET REFROIDISSEMENT DE DISSOLUTIONS

Tous les corps cristallins solubles dans l'eau peuvent être obtenus, par évaporation lente, sous forme cristalline. Le refroidissement suffit même pour les substances plus solubles à chaud qu'à froid.

Si l'on veut obtenir de beaux cristaux, un certain nombre de précautions doivent être observées, et Nicolas Leblanc a écrit un curieux ouvrage où ce sujet est complètement traité[1].

La série d'espèces minérales solubles qui peuvent être reproduites par l'évaporation pure et simple de leur dissolution est très longue.

Le sel marin cristallise en cubes par l'évaporation de sa dissolution aqueuse, les cristaux affectent très souvent la disposition en trémies ; ils peuvent atteindre une très grande dimension. Il est intéressant d'ajouter, avec M. Séguin aîné[2], que cette cristallisation s'effectue très bien au sein d'une pâte argileuse. Le fait est évidemment susceptible d'application géologique.

Pour obtenir le chlorure de sodium en octaèdres et non en cubes, Knop a eu l'idée d'en évaporer la solution opérée, non dans l'eau mais dans l'urine. D'après la description de l'auteur, ces

[1] *De la Cristallotechnie* ou Essai sur les phénomènes de la cristallisation et sur les moyens de conduire cette opération pour en obtenir des cristaux complets et les modifications dont chacune des formes est susceptible, in-8°, avec 3 planches, 1802, Paris.

[2] *Note* à la suite de la traduction française de l'ouvrage de Grove, intitulé : *Corrélation des forces*, p. 309, 1856, Paris.

cristaux, qui avaient plus de 15 millimètres de largeur présentaient les faces de l'octaèdre imparfaitement pyramidées [1].

On obtient de même la sylvine par l'évaporation des solutions de chlorure de potassium.

Le salmiac, ou chlorhydrate d'ammoniaque, cristallise en cubes par l'évaporation de ses dissolutions aqueuses.

Une solution aqueuse de sulfate de chaux donne du gypse par simple évaporation.

La solution aqueuse de sulfate de cuivre donne des cristaux tricliniques de cyanose, identiques à ceux du minéral naturel, et renfermant comme eux cinq équivalents d'eau.

D'autres sulfates solubles simples ou complexes cristallisent de la même manière, par exemple, le sulfate de fer, le sulfate de zinc, le sulfate de nickel ou pyroméline, le sulfate de cobalt ou rhodalose, le sulfate de magnésie à sept équivalents ou epsomite, l'alun, la glasérite ou sulfate de potasse et la thénardite ou sulfate de soude.

Il suffit de faire évaporer lentement la solution aqueuse du chlorure de plomb pour que de la cotunnite se dépose en cristaux orthorhombiques, dont les formes sont celles du minéral naturel.

On arrive à reproduire la malachite par le procédé suivant décrit par M. de Schulten [2]. Du carbonate de cuivre récemment précipité est dissous dans du carbonate d'ammoniaque et le liquide est conservé dans une fiole au bain-marie pendant huit jours. On doit remplir la fiole jusqu'au col et renouveler de temps en temps l'eau qui s'est évaporée pour que la volatilisation du carbonate d'ammoniaque se fasse lentement. A mesure que le carbonate se volatilise, le carbonate de cuivre se dépose sous la forme d'une croûte cristalline, qui reste adhérente aux parois de la fiole. Cette croûte se couvre peu à peu de petits cristaux verts très nets de malachite. Ils en ont la composition chimique et la forme.

Il y a longtemps déjà qu'on sait faire cristalliser, le massicot ou oxyde de plomb par voie humide. D'après une expérience de Houton-Labillardière, très souvent répétée, il suffit pour cela

[1] *Annalen der Chemie and Pharmacie*, t. CXXVII, p. 68.
[2] *Comptes rendus*, t. CX, p. 202, 1890.

d'abandonner au contact de l'air pendant un temps suffisamment prolongé, la dissolution de l'oxyde de plomb dans la soude caustique. Les cristaux sont blancs et translucides ; on y trouve les faces du dodécaèdre rhomboïdal [1].

Parmi les résultats fournis par l'évaporation de dissolutions, on mentionnera une très belle cristallisation de gypse que M. Stanislas Meunier a obtenue en plusieurs années par le maintien dans l'acide chlorhydrique d'un fragment d'albâtre de Thorigny. Le tout fut abandonné dans un large vase recouvert d'une lame de verre et conservé plusieurs années dans le laboratoire. Les cristaux obtenus atteignirent dix centimètres de longueur.

La solution chlorhydrique du fluorure de calcium a procuré à Becquerel, par évaporation pure et simple, des cristaux de fluorine [2].

Bien que préoccupé d'un tout autre but que la réalisation des synthèses minéralogiques, M. Th. Behrens a publié en 1881 un travail qui doit être mentionné. C'est l'exposé d'une méthode analytique qui permet de reconnaître les bases engagées dans les combinaisons minérales, en les transformant en sulfates qui cristallisent par évaporation sur le porte-objets du microscope et revêtent alors des formes caractéristiques [3]. De cette façon se produisent le gypse, la barytine, la célestine, parfaitement reconnaissables.

Pour faire cristalliser le chlorure d'argent avec la forme du kérargyre de la nature, il suffit, comme Becquerel l'a montré, de le dissoudre à chaud dans la solution d'un sel de bioxyde de mercure et d'abandonner le liquide au refroidissement [4].

Henri Sainte-Claire Deville et Debray ont transformé en kérargyre le chlorure d'argent caillebotté, en le soumettant longtemps, en présence d'acide chlorhydrique étendu, à des alternatives fréquemment répétées de réchauffement et de refroidissement.

[1] *Journal de physique*, t. III, p. 335.

[2] *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1081, 1874.

[3] *Verslag. en mededeel d. K. Akad. van Wetensch. Afdeel. Natursk.*, Amsterdam, 17e partie, 1881.

[4] *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 938, 1852.

## § II. — MODIFICATION MOLÉCULAIRE DE PRÉCIPITÉS AMORPHES

Si l'on soumet à une ébullition prolongée le précipité produit par la potasse ou l'ammoniaque dans du sulfate de cuivre conservé en excès, la matière amorphe devient peu à peu grenue et présente toutes les propriétés de la brochantite naturelle.

MM. Miron et Bruneau [1] ont fait cristalliser la calcite et la withérite en faisant agir l'ammoniaque sur le carbonate de chaux et sur le carbonate de baryte.

La crocoïse, ou plomb rouge, peut être reproduite suivant M. Bourgeois [2], d'une manière extrêmement simple. On fait bouillir du chromate de plomb précipité avec de l'acide azotique étendu de cinq à six fois son poids d'eau, puis on filtre à chaud sur du coton de verre. En refroidissant le liquide dépose des cristaux, qui sont encore plus nets si on a opéré la dissolution en tubes scellés. Toutes les propriétés sont celles du composé naturel.

La précipitation aqueuse des sels mercuriques par les polysulfures alcalins donnent un sulfure amorphe qu'on arrive à transformer en cinabre par un procédé devenu tout à fait industriel et dont la partie essentielle a été imaginée par Kirchhoff[3] et perfectionnée ensuite. Le sulfure amorphe et noir est humecté avec une lessive de potasse et trituré. La masse est ensuite légèrement chauffée ; elle tourne au brun, puis au rouge après deux heures environ de trituration à chaud. On évapore alors doucement en ayant soin de ne plus chauffer dès que la couleur est devenue très brillante, car elle deviendrait de nouveau brune et l'opération serait manquée. Il y a, dans le choix du moment où l'on doit cesser de chauffer, une difficulté de pratique. La matière, rendue ainsi pâteuse par l'évaporation, est lavée d'abord avec une lessive de soude, puis à l'eau pour enlever les dernières traces d'alcali.

Comme Henri Sainte-Claire Deville y a insisté, bien des précipités amorphes deviennent cristallins à la suite d'alternatives souvent répétées de températures convenablement différentes.

[1] *Comptes rendus*, t. XCV, p. 182, 1882.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. X, p. 187, 1887.
[3] *Scherer Journal*, t. II, p. 298.

## CHAPITRE II

### MÉTHODES DE SIMPLE DÉCOMPOSITION DE VOIE HUMIDE

La voie aqueuse se montre peu propre à la production de minéraux par la décomposition pure et simple des composés plus compliqués. Quelques dissolutions se décomposent par l'ébullition et peuvent alors précipiter des corps analogues à des composés naturels.

#### § Ier. — INTERVENTION DE LA LUMIÈRE

Une dissolution d'oxalate d'urane exposée longtemps à l'action solaire a fourni à Ebelmen [1] des cristaux ayant la composition de l'uranocre de la nature. Cette synthèse, qui ne paraît pas fournir de donnée quant à l'origine du minéral dans la nature, a procuré des documents à la cristallographie, l'hydrate d'urane ne se rencontre dans ses dépôts que sous la forme d'enduits pulvérulents et amorphes.

#### § II. — INTERVENTION DE L'ÉLECTRICITÉ

Le courant électrique permet de tirer de leurs sels un grand nombre de métaux qui peuvent être obtenus sous la forme cristalline. C'est ce qu'a lieu, lors de la galvanoplastie, pour le cuivre, l'argent, l'or et c'est ce qu'on peut étendre à toute la série des métaux capables de conserver leur état libre dans les conditions ordinaires.

[1] *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. V, p. 89.

# CHAPITRE III

## MÉTHODES DE CONJUGAISON DE VOIE HUMIDE

Parmi les synthèses obtenues par voie aqueuse, par la combinaison directe des éléments constituants, on peut faire une distinction entre celles qui sont consécutives à la réaction pure et simple de ces corps et celle qui a lieu sous l'influence d'un agent extérieur et spécialement d'un corps poreux.

### § Ier. — COMBINAISON PURE ET SIMPLE D'ÉLÉMENTS RÉAGISSANTS

Ce cas fournirait des exemples innombrables : la potasse, la soude, la chaux, la baryte dissoutes dans l'acide sulfurique, donneront immédiatement la glasérite, la thénardite, le gypse, la barytine, etc. Ordinairement on n'a aucun avantage à recourir à ce procédé pour réaliser les synthèses et il est manifeste qu'il ne s'est pas réalisé dans la nature où les acides sont rarement libres et plus rarement encore les bases.

Il n'en est plus de même quand des corps neutres peuvent se combiner entre eux.

C'est ainsi que le mélange en proportion convenable des solutions aqueuses du chlorure de magnésium et du chlorure de potassium a fourni à Rammelsberg des cristaux orthorhombiques identiques à ceux de la carnallite.

A 100° la solution aqueuse du sulfate de soude agit sur le sulfate de chaux récemment précipité de façon à constituer avec lui le sulfate double connu sous le nom de glaubérite.

M. de Schulten a décrit la synthèse de la kaïnite et de la tachydrite qui sont deux espèces des plus caractéristiques du célèbre gisement salin de Stassfurth[1].

Pour obtenir la kaïnite ou chlorosulfate hydraté de magnésie et de potasse, l'auteur emploie le procédé suivant : Il évapore au bain-marie une solution concentrée de 500 grammes de chlorure de magnésium cristallisé avec une solution renfermant 40 grammes de sulfate de potasse et 56 grammes de sulfate de magnésium cristallisé. Lorsque la solution est suffisamment concentrée, il s'en dépose à chaud des petits cristaux de kaïnite qu'on débarrasse par l'alcool, d'un peu de carnallite qui s'y trouve mélangée. Ce sont des tables monocliniques à contours hexagonaux ou quadratiques, le plus souvent un peu allongées suivant $h^1$ p. La face la plus développée est $h^1$; on observe aussi b $\frac{1}{2}$, d $\frac{1}{2}$, p et $g^1$. La densité est égale à 2,120 à 5°.

La tachydrite, qui est un chlorure double et hydraté de magnésium et de calcium s'obtient, suivant M. de Schulten, en chauffant au bain-marie une solution renfermant 200 grammes de chlorure de calcium anhydre et 150 grammes de chlorure de magnésium cristallisé. Lorsque la liqueur est suffisamment concentrée, elle laisse déposer par le refroidissement des cristaux limpides, très nets de tachydrite, en rhomboèdres basés. La densité est égale à 1,666 à 15°.

## § II. — INTERVENTION DES CORPS POREUX

Quelques synthèses peuvent se réaliser par conjugaison directe en présence de corps poreux. Par exemple, si on imprègne une mèche de coton d'une solution aqueuse d'acide sulfhydrique et qu'on l'abandonne dans un grand flacon rempli d'air, on assistera rapidement à la production de l'hydrate d'acide sulfurique :

$$HS + 4O = SO^4H$$

La mousse de platine réalise à froid des combinaisons du même genre : le briquet de Gay-Lussac, en est un exemple entre autres fournissant la synthèse de l'eau par combinaison directe de ses éléments.

[1] *Comptes rendus*, t. CXI, p. 928, 1890.

## CHAPITRE IV

### MÉTHODES DE PRÉCIPITATION DE VOIE HUMIDE

Un composé soluble étant donné, une foule de corps pourront y déterminer des précipitations, où seront parfois réalisés de véritables synthèses minéralogiques.

### § I. — CAS DE PRÉCIPITANTS DISSOUS

Le cas le plus simple est celui où le précipitant agit lui-même sous la forme de dissolution. Souvent la réaction consiste réellement en une double décomposition, et par conséquent elle appartient au chapitre suivant; mais il arrive aussi qu'elle prenne naissance d'une façon moins compliquée. Si, par exemple, une solution de potasse est introduite dans du sulfate de fer, il se fait de la limonite et du sulfate de potasse.

Ce type peut se varier à l'infini.

D'habitude les précipités produits comme nous venons de le dire sont amorphes; on les voit prendre les formes cristallines si l'on opère avec une grande lenteur. Celle-ci est obtenue de diverses façons. On peut, à l'exemple de M. Dreverman[1] immerger dans un grand vase plein d'eau deux petits vases éloignés l'un de l'autre et contenant chacun l'un des deux réactifs : la diffusion les amène progressivement l'un vers l'autre.

Un très long tube de large diamètre rempli d'eau au fond duquel est une des deux solutions (la plus dense) pendant que l'autre

[1] *Ann. Ch. Pharmacie*, t. LXXXIX, p. 11, 1854.

arrive par en haut (la moins dense) a été employée par M. Stanislas Meunier [1].

On a très souvent fait usage de tubes courbés en (∩) remplis d'eau et dont chaque branche plonge dans un vase contenant l'un des deux agents de l'expérience.

A. Becquerel a imaginé de fêler le tube qui contient l'une des dissolutions, et de le plonger dans l'autre.

Dans de longues séries d'expériences, M. Frémy faisait arriver l'une des liqueurs dans l'autre, en utilisant la capillarité d'une mèche de coton mouillée.

Les vases, en biscuit poreux, employés dans les piles à deux liquides peuvent rendre de grands services pour s'opposer au mélange trop rapide des deux liquides réagissant.

C'est avec avantage que, dans bien des cas, on fait usage de membranes organiques telles que la baudruche ou le papier parchemin.

La décomposition lente du sulfate de cuivre par une dissolution alcaline de glucose a donné à Mitscherlich, des cristaux d'oxydule de cuivre tout pareils à la cuprite naturelle.

En décomposant très lentement par l'ammoniaque la solution diluée de l'acétate de plomb dans l'eau, Payen a vu s'isoler des cristaux de massicot ou oxyde de plomb [2].

L'acide chlorhydrique, agissant lentement sur les silicates alcalins, au travers d'une paroi poreuse, a fourni à Becquerel des lamelles siliceuses plus dures que le verre et qu'on peut rapporter à l'hydrophane [3].

Des expériences du même genre ont été reprises et continuées par M. Fremy [4].

M. Stanislas Meunier [5] a obtenu, par le même ordre de phénomènes, des résultats qui sont ici à leur place. L'expérience consiste à immerger dans du silicate de soude *sirupeux* un vase poreux de pile électrique, rempli d'acide sulfurique fumant dit de Nordhausen.

[1] *Comptes rendus* du 2 avril 1877.
[2] *Annales de physique et de chimie*, t. LXVI, p. 51.
[3] *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1081, 1868.
[4] *Comptes rendus*, t. LXXII, p. 702, 1871.
[5] *Comptes rendus*, t. CXII, p. 953, 1891.

En moins de quarante-huit heures, tout le silicate alcalin est remplacé par une matière grenue, hyaline, incolore et fragile. Après une ébullition prolongée dans l'acide sulfurique ordinaire renouvelée plusieurs fois, on constate que tout le sulfate de soude a été extrait et la substance ne contient plus que de la silice, avec une petite quantité d'eau.

On a d'abord extrait l'acide sulfurique interposé en soumettant la matière à un courant de gaz inerte (hydrogène) dans un tube chauffé à 110°; ensuite on a constaté qu'on peut, sans inconvénient, faire tous les lavages à l'eau distillée bouillante sans modifier le produit.

Le dosage de l'eau a donné, comme moyenne de trois opérations : 5,69 pour 100, ce qui est inférieur à ce que donnent la plupart des silices précipitées. Mais il faut ajouter que tous les grains ne sont évidemment pas hydratés au même degré. En effet, le résultat de la calcination montre des parties qui sont devenues opalines et opaques, tandis que d'autres, très nombreuses, sont restées absolument hyalines et transparentes. Ces dernières, bien quelles soient solubles dans les lessives alcalines concentrées, se montrent extrêmement actives sur la lumière potassée. On n'y voit pas de formes cristallisées, mais des cassures planes qui rappellent des clivages et qui donnent aux fragments anguleux des formes allongées; l'extinction se fait suivant l'allongement. Beaucoup de cassures sont conchoïdales. On retrouve tous ces caractères dans l'opale de Pont-du-Château.

Parmi les portions qui ne se modifient aucunement par la calcination au rouge blanc dans le creuset de platine, il faut mentionner des plaquettes minces à surfaces parallèles, souvent larges de plus d'un centimètre et dont l'aspect simule à s'y méprendre celui de lamelles de verre. Elles donnent entre les nicols croisés, des croix noires, comme celles de l'opale sphérolithique.

De nouvelles expériences [1] ont montré à l'auteur qu'en plaçant l'appareil dans un bain de sable chauffé à 150° environ, on obtient un produit où la silice hydratée est mélangée d'une forte proportion de silice insoluble dans les lessives alcalines, même

[1] Stanislas Meunier, *La Nature*, du 16 mai 1891, p. 384.

concentrées et bouillantes et rayant le verre à la manière du quartz.

Divers sulfates alumineux, identiques à des minéraux, se constituent par voie de précipitation. Ainsi de l'aluminite se précipite d'une dissolution de sulfate d'alumine qu'on additionne d'ammoniaque; de même, il suffit de dissoudre de l'alumine hydratée dans l'acide sulfurique étendu pour faire de l'alunogène qui se dépose par évaporation; d'autres opérations pourraient être citées à la suite.

Une dissolution aqueuse d'alun, traitée par une quantité de potasse insuffisante pour décomposer la totalité du sel, provoque le dépôt d'une matière grenue où l'analyse retrouve la composition de l'alunite naturelle.

Si l'on évapore la solution du gypse dans l'acide sulfurique monohydraté on obtient, d'après Struve, des cristaux orthorhombiques d'une densité égale à 3,028 et ayant toutes les propriétés de la karstenite [1].

## § II. — CAS DES PRÉCIPITANTS SOLIDES

Dans bien des circonstances il est commode de faire agir sur une dissolution, un précipitant solide. Ordinairement la réaction est lente et favorable par conséquent à la production des cristaux. En outre, le mode opératoire reproduit des conditions très souvent réalisées dans la nature.

On voit se produire des précipités d'alunite, quand on chauffe une solution aqueuse d'alun dans laquelle de l'alumine hydratée est tenue en suspension.

On obtient des cristaux cubiques, rouges et transparents de cuprite en plongeant une baguette de fer dans une dissolution de nitrate de cuivre, surmontée d'une couche d'eau [2].

Pour obtenir du cuivre métallique parfaitement cristallisé, M. Sidot immerge, pendant plusieurs mois, des bâtons de phosphore

[1] *Zeitsch. Chem.*, année 1869, p. 324.

[2] Fouqué et Michel Levy, *Synthèse des minéraux*, p. 380, 1882.

dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre qu'on renouvelle de temps en temps. Le métal cristallisé est associé à du phosphure de cuivre qui se dépose sur le phosphore en croûte continue[1].

Ayant abandonné pendant sept années entières de la galène dans la solution aqueuse du sulfate de cuivre et du chlorure de sodium, Becquerel a constaté à sa surface l'existence de cristaux de chlorure de plomb ou cotunnite et des cubes d'oxychlorure de plomb ayant la composition chimique de la matlockite [2].

Malgré leur insolubilité dans l'eau, un grand nombre de sulfures naturels réagissent aussi sur des dissolutions salines dans des conditions qui jettent du jour sur un ensemble de faits qu'on peut réunir sous le nom de réactions secondaires des filons.

De nombreuses expériences, dont l'Académie des Sciences a eu le résultat sous les yeux, ont montré à M. Stanislas Meunier[3] que les sulfures naturels, mis en présence de solutions métalliques convenablement choisies, déterminent la réduction à l'état de liberté du métal dissous. Par exemple, la galène, placée dans le chlorure d'or, se dore presque instantanément; dans le nitrate d'argent elle se recouvre bientôt de végétations métalliques très élégantes offrant la même disposition que les *arbres de Diane ;* le mercure est précipité dans les mêmes conditions.

La réaction s'exprime dans le premier cas par :

$$3\,Pb\,S + Au^2 Cl^3 = 3\,Pb\,Cl + 2\,Au + 3S.$$

Et dans le second par :

$$Pb\,S + Ag\,O, Az\,O^5 = Pb\,O\,Az\,O^5 + Ag + S.$$

Tous les sulfures que l'auteur a examinés (pyrite, cuivre sulfuré, blende, cinabre, stibine et même monosulfure de sodium si fréquent dans les eaux minérales) donnent lieu à des précipitations analogues. Le fait est par conséquent tout à fait général et on ajoutera que divers séléniures, antimoniures, arséniures et tellurures, donnent lieu à des réactions analogues. Les sulfures inso-

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1454, 1877.
[2] *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 938, 1852.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 638, 1877.

lubles sont simplement placés en fragments dans la solution métallique. Pour le sulfure de sodium il a fallu recourir à la disposition suivante: un gros tube de verre de 15 à 25 millimètres de diamètre et de un mètre environ de longueur, est placé verticalement, rempli d'eau et fermé aux deux bouts par des bouchons de liège. On plonge dans une cuvette pleine d'eau l'extrémité inférieure puis on introduit une certaine quantité de sulfure alcalin au-dessus du bouchon que l'on replace immédiatement. Cela fait, on retire le bouchon supérieur et on le remplace par une pipette que l'on a fermée par le haut après l'avoir remplie de la solution étendue du nitrate d'argent, et dont l'extrémité effilée plonge dans l'eau du tube. Le sel d'argent se diffuse lentement dans la colonne liquide et arrive au contact du sulfure, on peut le dire, molécule à molécule. Après moins de vingt-quatre heures on observe sur la paroi interne du tube, au niveau de la zone atteinte par le sulfure dans sa très lente diffusion ascensionnelle, une sorte d'anneau brillant constitué par du sulfure d'argent et par beaucoup d'argent métallique. La quantité de celui-ci augmente peu à peu par une sorte de végétation analogue à celle des dendrites naturelles. On a varié la disposition de cette expérience qui a constamment réussi. On peut, avec le même succès, substituer au tube droit un tube en U renversé plein d'eau distillée et dont une branche plonge dans la solution du sulfure alcalin et l'autre dans la solution du sel d'argent. L'or et le cuivre ont également été réduits à l'état métallique.

Il convient d'ajouter que les faits précédents paraissent susceptibles de conséquences géologiques, par exemple en ce qui concerne les *associations minéralogiques* si fréquentes dans les filons métallifères. Il paraît en effet que ces associations peuvent être éclaircies, au moins dans certains cas, par les faits dont il s'agit.

Supposons qu'un filon de galène reçoive des infitrations d'eau de mer, toujours argentifère, comme l'ont montré les analyses de Malagutti et de Durocher : tout l'argent de cette eau sera arrêté et concentré par le sulfure. On sait que l'argent natif existe dans un certain nombre de galènes et l'on peut croire qu'il y a été introduit comme il vient d'être dit. De plus, il est évident que l'argent libre étant extrêmement divisé se trouve placé dans les conditions

les plus favorables à sa sulfuration. Dans les failles, les émanations sulfurées sont très fréquentes, et c'est ainsi que nous pouvons concevoir la formation de la galène argentifère.

Nous avons vu, par les équations précédentes, qu'en même temps que l'argent devient métallique, une quantité correspondante de soufre est mise en liberté. On le retrouve dans certaines galènes, dites sursulfurées, qui sont parfois si riches en soufre qu'elles peuvent brûler au contact d'une flamme. Le plus souvent, d'ailleurs, il est entraîné à cause de son extrême division, puis brûlé ; parfois il se combine à l'argent par suite de son contact prolongé avec lui. Dans les expériences, on remarque souvent que les végétations argentiques se ternissent à la longue dans le liquide où elles se sont produites, et leur perte d'éclat paraît due à un commencement de sulfuration.

Des réactions analogues peuvent se produire dans les filons de pyrite et d'autres sulfures. L'or amené à un état quelconque, s'y fixera et reproduira ainsi des associations minéralogiques analogues à celles que l'on observe à la Gardette (Isère), en Transylvanie et ailleurs. L'argent, de même, s'y déposera pour s'y sulfurer ensuite, comme on le voit en Hongrie et au Pérou : Weddell a donné à la collection minéralogique du Museum un échantillon de pyrite de fer recouverte d'une *mince couche d'argyrose* et provenant de la province de Sicasica. Dans l'Altaï, on rencontre l'argent natif au contact de la blende, etc. Enfin il est impossible de ne pas signaler le rôle, probablement si grand, des eaux sulfurés sodiques, dans la production de certains filons métallifères. Beaucoup de veines d'argent peuvent leur être dues, spécialement lorsque le métal est associé à son propre sulfure, comme cela s'est produit dans les expériences, et comme cela se voit naturellement par exemple au Chili [1].

D'autres catégories de précipitations peuvent être déterminées par la galène. Par exemple, M. Stanislas Meunier[2] ayant laissé, pendant près d'un an, un fragment de clivage de ce minéral dans

[1] Il est juste de rappeler un travail de M. Skey sur les précipitations métalliques réalisées par les sulfures naturels.

[2] *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 686, 1878.

une solution moyennement concentrée de sulfate de cuivre, il a constaté que le plomb sulfuré, profondément corrodé, s'était recouvert de rosettes cristallines très brillantes et d'un vert d'émeraude des plus vifs. En même temps le liquide a laissé déposer en abondance une matière blanche, aisée à reconnaître pour du sulfate de plomb.

La substance verte, soumise à divers essais chimiques, se comporte comme le sous-sulfate de cuivre connu sous le nom de brochantite. Ce procédé de préparation paraît reproduire des conditions réalisées dans la nature. En effet, outre que deux analyses de Magnus[1] signalent l'oxyde de plomb dans la brochantite, on connaît l'association en Hongrie de cette espèce avec la galène[2]. D'ailleurs l'oxydation spontanée de certaines pyrites cuivreuses peut aisément alimenter des suintements de cyanose au contact du plomb sulfuré.

Le silicate de potasse subit de la part du gypse en fragments une action précipitante que Becquerel a utilisée à la synthèse d'une variété d'opale grenue et plus dure que le verre.

La réduction du nitrate d'argent par l'oxyde de cuivre a fourni à Gladstone de l'argent filiforme[3].

Tout le monde connaît l'expérience dite de *l'arbre de Diane :* une goutte de mercure, placée dans le mélange des nitrates d'argent et de mercure dissous dans l'eau, devient le point de départ d'une espèce de végétation dendritique dont les éléments sont des cristaux d'amalgame ayant la forme du mercure argental.

L'expérience classique connue sous le nom d'*arbre de Saturne* fournit de même le plomb métallique à l'état de cristaux.

En laissant plusieurs mois un fragment de calcaire dans la solution de sulfate de cuivre, Becquerel[4] l'a vu se recouvrir de petits cristaux verts ayant la composition et la forme de la brochantite.

Le même résultat se manifeste d'ailleurs en remplaçant par du carbonate de cuivre récemment précipité le fragment de carbonate de chaux.

[1] *Poggendorf's Annalen*, t. XLII, p. 468.
[2] DELAFOSSE, *Nouveau Cours de Minéralogie*, t. III, p. 553.
[3] *Chemical News*, t. XXVI, p. 106, 1873.
[4] *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1081, 1874.

L'immersion d'un canon de soufre fondu dans une dissolution alcaline d'oxyde de plomb provoque, d'après Flach, la cristallisation de la galène.

Becquerel [1] a obtenu des tétraèdres de galène par le procédé suivant : un tube de verre, où du sulfure de mercure est recouvert d'une dissolution de chlorure de magnésium, reçoit une baguette de plomb qui est en partie en contact avec la première substance et en partie avec la seconde. C'est après quelques jours que la réaction se manifeste et tout d'abord par une cristallisation de chlorure de plomb ; bientôt, à ce premier produit, vient s'ajouter un dépôt de galène tétraédrique sur les parois du tube au voisinage du niveau atteint par le sulfure de mercure.

M. Lacroix a signalé la production artificielle du gypse par l'attaque de la fluorine par l'acide sulfurique, dans un appareil de plomb destiné à l'attaque des silicates par l'acide fluorhydrique [2].

## § III. — CAS DES PRÉCIPITANTS GAZEUX

Des gaz jouissent de facultés précipitantes quelquefois utilisables pour isoler des minéraux qui cristallisent. C'est ainsi que l'exposition à l'air de certaines dissolutions détermine un dépôt. D'autres fluides aériformes peuvent se comporter de même.

On obtient de la brochantite, qui prend naissance d'ailleurs très lentement, par l'exposition à l'air libre d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre ammoniacal.

Il résulte des observations de M. Margottet [3] qu'une solution aqueuse de tellurure de potassium, abandonnée au contact de l'air, dépose au bout d'un certain temps des cristaux de tellure en prismes hexagonaux surmontés par des pyramides.

Charles Sainte-Claire Deville a déterminé la production de sulfate plus ou moins semblable à l'alunite, en faisant passer pendant plusieurs mois un courant lent d'hydrogène sulfuré mélangé d'air

[1] *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 938.
[2] *Bull. Soc. Minér.*, t. IV, p. 173, 1883.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1142, 1877.

dans de l'eau à 30° tenant en suspension du feldspath pulvérisé [1].

La wittichenite (*Kupferwismuthglanz*) est un sulfate double de bismuth et de cuivre que Schneider [2] a reproduit par voie humide à l'aide d'un procédé compliqué et intéressant par sa complication même. Il consiste à préparer d'abord un chlorure double où le chlore est ensuite remplacé par le soufre.

Pour avoir le chlorure, l'auteur agite du bismuth métallique finement pulvérisé dans la solution bouillante de chlorure de cuivre ; c'est en traitant ensuite la solution ainsi obtenue et additionnée d'une certaine quantité d'acide tartrique, par un courant d'hydrogène sulfuré, qu'on y voit se précipiter le composé désiré sous forme d'une poudre noire. Celle-ci toutefois, identique à la wittichénite par sa composition, est amorphe, mais il suffit de la faire fondre pour obtenir un culot dont la cassure est finement grenue et qui pèse 5,9 comme le minéral à reproduire.

[1] *Comptes rendus*. t. XXXV, p. 261, 1852.

[2] *Poggendorf's annalen*, t. CXXVII, p. 316, 1866.

# CHAPITRE V

## MÉTHODES DE DOUBLE DÉCOMPOSITION DE VOIE HUMIDE

C'est dans le domaine de la voie humide que la notion de la double décomposition a été véritablement acquise, et les lois de Berthollet n'en sont que l'expression.

On ne saurait énumérer ici tous les précipités produits par cette voie, qui coïncident par leur composition avec des minéraux naturels : le sulfate de baryte résultant du mélange d'un sulfate soluble avec un sel barytique soluble, le chlorure d'argent, le sulfate de plomb et des multitudes d'autres sont dans ce cas.

Cependant le nombre se restreint beaucoup des synthèses réalisées, si on les borne à l'obtention de produits cristallisés. On reconnaît ici, comme dans le chapitre précédent, que la lenteur du mélange est une condition nécessaire au succès. Les dispositions adoptées précédemment vont pouvoir s'appliquer de nouveau, et on y pourra ajouter l'immersion, dans une solution saline, d'un solide lentement attaquable tel que le calcaire compact qui jouera souvent d'une manière très remarquable le rôle de précipitant par double décomposition. Ce mode opératoire a pour nous le très vif intérêt de reproduire des conditions naturelles très fréquentes et d'expliquer par conséquent d'une manière immédiate l'origine et le mode de formation d'une foule de minéraux.

### § Ier. — MÉLANGE PUR ET SIMPLE DE DISSOLUTIONS RÉAGISSANTES

En chauffant à 100° un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de cuivre ammoniacal dissous dans l'eau, Debray a

fait cristalliser l'oxychlorure de cuivre hydraté, désigné en minéralogie sous le nom d'atacamite[1].

Du gypse cristallisé a été produit par M. Sterry Hunt, par voie de double décomposition, en mélangeant à une température comprise entre 40 et 80°, deux solutions aqueuses, l'une de bicarbonate de chaux et l'autre de sulfate de magnésie[2]. L'auteur note que la présence des chlorures de sodium ou de calcium entrave la réaction.

La vivianite a été reproduite par M. Cesaro[3]. Une solution aqueuse de sulfate ferroso-ammonique est additionnée de phosphate d'ammoniaque et le précipité est redissout par l'acide fluorhydrique. Au bout de dix-sept jours on voit d'abondants cristaux bleus de fer phosphatés se déposer au fond du vase.

D'après MM. Friedel et Sarasin[4], le précipité que détermine le sélénite neutre de soude dans le sulfate de cuivre consiste en petits octaèdres ayant la composition et les propriétés de la chalcoménite, sélénite de cuivre provenant de Cacheuta (République Argentine). On peut donner aux cristaux une dimension plus considérable en opérant à 200° en tubes scellés; mais la réaction n'en est pas moins du domaine de la voie humide.

M. Fritzsche a reproduit la gay-lussite en mélangeant ensemble huit parties en volume d'une solution de carbonate de soude et une partie de chlorure de calcium : il se fait du chlorure de sodium et le carbonate double répondant à la formule $Na\,O\,CO^2, + C\,O, CO^2 + 5\,HO^a$ cristallise par l'évaporation avec les propriétés du minéral naturel.

## § II. — INTERVENTION DE LA SURSATURATION

Les phénomènes de sursaturation se manifestent d'une façon intéressante en ce qui concerne la production du gypse par

[1] *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. VII, p. 104.
[2] *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 1003, 1859.
[3] *Annales de la Société géologique de Belgique*, t. XIII, p. 21, 1887.
[4] *Bull. Soc. Minér.*, t. IV, p. 176, 1881.

voie humide. Le mélange de deux solutions aqueuses convenablement étendues l'une de sulfate de soude, l'autre de chlorure de calcium, ne détermine aucune précipitation immédiate, mais le sulfate de chaux se produit et trouble le liquide dès qu'on y projette un petit cristal de gypse.

## § III. — INTERPOSITION D'UN DIAPHRAGME POREUX

L'anglésite ou plomb sulfaté a été obtenu par M. Fremy à l'état de cristallisation, en faisant réagir lentement l'une sur l'autre, au travers d'une feuille de papier à filtrer, la solution du sulfate de potasse et celle du nitrate de plomb superposées d'ailleurs suivant l'ordre de leurs densités[1]. L'auteur a obtenu de la même manière la barytine ou sulfate de baryte et la célestine ou sulfate de strontiane.

Deux solutions, l'une de fluorure d'ammonium l'autre de chlorure de calcium, séparées par une feuille de papier parchemin ou par une membrane de collodion, réagissent lentement l'une sur l'autre : de cette façon Becquerel a déterminé la production de cubes volumineux et de lamelles de fluorine[2].

Il résulte des expériences du même savant[3] que la cristallisation de la barytine peut être obtenue en faisant réagir le sulfate de soude sur le nitrate de baryte, tous deux en solutions aqueuses séparées l'une de l'autre par une feuille de papier parchemin.

M. Macé a publié une série de reproductions minéralogiques obtenues par le mélange de deux solutions aqueuses dont l'une était amenée très lentement dans l'autre par l'attraction capillaire d'une mèche de coton ou d'un simple fil[4]. Le sulfate de fer arrivant dans le nitrate de plomb a donné l'anglésite ou plomb sulfaté, et dans le nitrate de baryte ou le nitrate de strontiane, la barytine ou la célestine.

[1] *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 714, 1866.
[2] *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1081, 1874.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 82, 1874.
[4] *Comptes rendus*, t. XXXVI, p. 825, 1853.

## § IV. — EMPLOI DES TUBES FÊLÉS

On doit à A. Becquerel un dispositif très ingénieux pour amener le mélange très lent de solutions réagissantes et qui s'applique à des doubles décompositions en même temps qu'à d'autres réactions. Voici comme M. Henri Becquerel le décrit[1] : On prend un tube de verre, fermé à la lampe à son extrémité inférieure et sur la paroi duquel est pratiquée une fêlure. On y verse une dissolution de nitrate de cuivre et on plonge le tube dans une éprouvette contenant une dissolution de monosulfure de sodium ; on a soin que les liquides, dans le tube et dans l'éprouvette, aient à peu près le même niveau. Peu de temps après, on commence à apercevoir sur la paroi de la fissure située du côté de la dissolution de nitrate de cuivre, un dépôt de cristaux de cuivre métallique qui augmente progressivement.

Ainsi, alors que les deux dissolutions mélangées rapidement donnent un précipité de sulfure noir, ce précipité ne se forme pas dans la fissure, et les actions électriques qui se développent donnent lieu à la réduction du cuivre métallique.

Les dissolutions de sulfate, de chlorure et d'acétate de cuivre se comportent de même. La rapidité de la réaction dépend de la largeur de la fêlure et du degré de concentration des dissolutions. Si la fente est relativement large, c'est-à-dire de quelques millièmes de millimètres d'écartement, on obtient du sulfure de cuivre en lamelles ou en stalactites.

Le nitrate d'argent et le monosulfure de sodium donnent lieu à des effets semblables. Lorsque la fente n'a pas une largeur uniforme, il se dépose aussi, dans la dissolution d'argent, de petites masses noires de sulfure d'argent, vides à l'intérieur, et d'où partent des filaments d'argent qui s'étendent dans la dissolution de nitrate.

Les dissolutions de plomb et d'étain donnent les mêmes résultats. Les métaux réduits se sulfurent facilement, surtout si les

[1] *Encyclopédie chimique*, t. I, deuxième fascicule, p. 519, 1882.

fentes dépassent une certaine largeur. Il arrive aussi quelquefois, lorsque les dépôts formés rétrécissent la fissure, que les sulfures sont décomposés et que les métaux sont réduits.

Les dissolutions de nickel et de cobalt donnent de même, dans les tubes fêlés, des dépôts métalliques. On a obtenu également la réduction de l'or.

Pour donner plus d'étendue aux phénomènes produits dans les espaces capillaires, Becquerel a employé quelquefois deux plaques de verre ou de quartz appliquées l'une contre l'autre par des presses en caoutchouc durci. L'une des dissolutions pénètre dans l'espace entre les deux plaques par une ouverture centrale pratiquée dans l'une d'elles, et les deux plaques baignent dans l'autre dissolution. On obtient ainsi facilement les réductions qui se produisent dans les tubes fêlés. Le métal réduit entre les lames se présente sous la forme de dendrites très curieuses. On peut, du reste, en serrant plus ou moins les presses, faire varier l'épaisseur de la couche liquide au sein de laquelle se produisent les effets.

Parmi les produits obtenus par Becquerel à l'aide des appareils électro-capillaires, on peut citer ici ceux qui consistent en minéraux proprement dits.

L'amalgame d'argent a cristallisé dans les tubes fêlés séparant un mélange de nitrate d'argent et de mercure d'une solution de sulfure de sodium.

Le plomb rouge ou crocoïse s'est produit entre les deux lames de quartz, par l'action réciproque du bichromate de potasse et du plombite de potasse. On peut en voir un bel échantillon dans la collection du Museum.

Le fluore d'ammonium, réagissant sur le chlorure de calcium, a donné de même de la fluorine qui est hydrophane, c'est-à-dire transparente quand on l'humecte, et opaque quand on la dessèche.

C'est à l'aide du tube fêlé de Becquerel que MM. Friedel et Balsohn ont réalisé la reproduction artificielle de la mellite[1].

Dans le but d'imiter le chalcoménite ou hydro-sélénite de

[1] *Bull. Soc. Minér.*, t. IV, p. 26, 1881.

cuivre, MM. Friedel et Sarrasin ont eu recours également au même appareil. Le tube, contenant une dissolution de sélénite de potasse a été plongé dans la solution de sulfate de cuivre. Il s'est ainsi déposé peu à peu de gros cristaux ayant la composition recherchée, mais différant de la chalcoménite par leur symétrie orthorhombique et non monoclinique[1].

C'est par le même mode opératoire que M. Stanislas Meunier a obtenu un hydro-sélénite de chaux ayant tous les caractères du minéral signalé p. 27 dans les mines de Carmaux (Tarn.)

## § V. — DIFFUSION LENTE DE LIQUEURS ÉTENDUES

La diffusion de solutions salines dans un excès d'eau se prête très bien à la synthèse du sulfate de plomb ou anglesite. M. Drevermann remplit deux vases cylindriques, l'un de sulfate de potasse et l'autre de nitrate de plomb en solutions aqueuses, puis il immerge ces deux récipients dans un grand cristallisoir plein d'eau distillée. Après quelques jours, des cristaux se déposent et grandissent peu à peu de façon à devenir gonomiétriquement mesurables[2].

Pour reproduire le pharmacolite ou arséniate de chaux, M. Dufet[3] opère par diffusion lente. Dans deux vases concentriques, on place de l'azotate de chaux et de l'arséniate disodique et on recouvre le tout d'eau. Au bout de quelques mois il se forme des groupes de beaux cristaux dont quelques-uns atteignent 5 millimètres de longueur et se prêtent à une étude cristallographique complète.

La production de l'opale par la décomposition de l'éther silicique a été réalisée par Ebelmen, par l'action de l'air humide.

[1] *Bull. Soc. Minér.*, p. 225, 1881.
[2] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, p. 11, 1854.
[3] *Bull. Soc. Minér.*, t. XI, p. 187, 1888.

## § VI. — INTERVENTION D'UN PRÉCIPITANT SOLIDE

Si, comme le fait M. Manross[1], on suspend par un fil de platine une petite balle de chlorure de plomb fondu au sein d'une dissolution aqueuse de sulfate de potasse, on y voit naître et grandir peu à peu des cristaux parfaitement déterminables de plomb sulfaté ou anglesite.

Becquerel a obtenu l'aragonite, ou chaux carbonatée prismatique, en faisant réagir pendant plusieurs années à la température ordinaire, des lames de sulfate de chaux sur une dissolution de bicarbonate de soude[2]. Les cristaux se présentent sous la forme d'un dodécaèdre très aigu.

En opérant à 100° et dans des tubes fermés, on obtient en quelques jours l'aragonite cristallisée sous sa forme primitive de prismes rectangulaires droits.

L'appareil se compose d'un tube épais dans lequel on introduit des lames de gypse, une solution de bicarbonate de soude qui remplit la moitié du tube et, au-dessus de la dissolution, un peu de sulfure de carbone. On ferme le tube à la lampe et on le place dans une étuve à 100°. En dix jours, les cristaux d'aragonite atteignent un millimètre de côté.

Après sept années d'immersion dans un mélange de sulfate de cuivre et de chlorure de sodium dissous dans l'eau, un fragment de galène a présenté à Becquerel[3] des cristaux d'anglesite, ou plomb sulfaté, associé à des cristaux de sel gemme et de plomb chloruré.

Ayant abandonné pendant six mois, dans une solution aqueuse de bichromate de potasse, un fragment de galène obtenu par clivage, M. Stanislas Meunier[4] a vu apparaître sur le sulfure des enduits verdâtres ou rougeâtres suivant la concentration du liquide.

La substance ainsi produite est insoluble dans l'eau; on y re-

[1] *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXII, p. 348, 1852.
[2] H. Becquerel, *loc. cit.*, p. 517.
[3] *Comptes rendus*, t. XXXIV, p. 29, 1852.
[4] *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 656, 1878.

connaît aisément la présence simultanée du plomb et du chrome et l'absence de la potasse. Elle n'est pas constituée par le plomb chromaté proprement dit, mais par un sous-chromate de plomb qui paraît identique à la mélanochroïte. On peut voir, dans la collection du Muséum, un échantillon venant de Berezowsk et qui montre ce minéral associé à la galène sous forme d'un enduit pulvérulent, comme dans l'expérience.

Le gypse peut être obtenu très nettement cristallisé, en faisant réagir la solution aqueuse du sulfate de fer sur un fragment de calcaire. La réaction étant évidemment de celles qui se réalisent à chaque instant dans la nature il convient de la signaler d'une manière spéciale [1].

C'est une pratique ordinaire des laboratoires que de précipiter l'alumine de ses dissolutions à l'aide du carbonate de chaux ; mais il faut ajouter que le calcaire en roche réalise la séparation de l'alumine, dans des conditions comparables à celles où ce minéral se trouve d'habitude dans la nature.

Un fragment de marbre blanc abandonné dans une solution de chlorure d'aluminium, détermine en quelques heures la prise du liquide en une masse gélatineuse, où sont retenues prisonnières de grandes bulles d'acide carbonique.

Une solution de chlorure d'aluminium coulant goutte à goutte sur un bloc de calcaire, développe des concrétions tuberculeuses d'hydrate d'alumine.

Ces expériences, recommencées en remplaçant le chlorure d'aluminium par le perchlorure de fer, donnent des résultats tout à fait comparables, et la limonite produite finit par ne plus contenir trace de chlorure.

Naturellement, si on mélange les deux chlorures, on obtient des mélanges des deux oxydes en proportion quelconque, reproduisant toutes les compositions de la bauxite.

Il suffit donc d'admettre que des sources tenant en dissolution de l'alumine et du fer viennent jaillir dans des assises de calcaire, pour comprendre que le carbonate calcique soit rapidement rem-

[1] Stanislas Meunier, *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1737, et t. XCVII, p. 1444, 1883, et t. CII, p. 1406, 1886.

placé par de la bauxite. Celle-ci sera dès lors interstratifiée et, à son voisinage, le calcaire sera plus ou moins corrodé, comme l'est si visiblement l'urgonien au contact de la bauxite et tant d'autres couches au contact du fer en grains.

Quant à l'origine du chlorure d'aluminium dans l'eau minérale, il sera bien naturel de l'attribuer à la réaction, dans la profondeur, d'eaux surchauffées, chlorurées, comme l'eau motrice des volcans, sur des feldspaths ou d'autres silicates d'alumine.

En montant dans les failles, l'eau pourra d'ailleurs entraîner des sables granitiques semblables à ceux dont l'association avec les bauxites préoccupait si fort M. Dieulafait et qui sont partie de la grande catégorie des alluvions verticales.

Enfin, l'attaque des roches cristallines fournira aux eaux, non seulement de l'alumine, mais d'autres substances existant dans les roches cristallines, telles que le vanadium et le titane.

Si l'on admet cette origine, en quelque sorte *hypérépigénique*, puisqu'il ne reste rien du calcaire qui a déterminé la précipitation, on explique aisément la structure pisolithique fréquente dans la bauxite et dans le fer en grains, structure qui est caractéristique des corps précipités dans un liquide où se dégage de l'acide carbonique ou tout autre gaz.

Quant à l'argile, mêlée à la bauxite ou à la limonite, elle provient suivant le cas, des calcaires remplacés ou de roches feldspathiques kaolinisées en partie.

En résumé, la théorie dont il s'agit pour expliquer l'origine et le mode de formation de la bauxite et de la limonite geyseriennes subordonnées aux calcaires, s'appuie exclusivement sur des réactions bien connues des chimistes; elle rend compte des principales particularités de gisement constatées ; peut-être pensera-t-on qu'il y a lieu de la substituer aux suppositions antérieurement émises.

Il faut ajouter, sur un plan secondaire, qu'en poursuivant ces expériences et en les variant, M. Stanislas Meunier est parvenu à quelques résultats accessoires paraissant dignes d'être mentionnés.

Ainsi, en abandonnant pendant plusieurs mois un fragment de marbre blanc dans une solution aqueuse et froide de sulfate d'alu-

mine, on constate la formation d'un enduit mamelonné à la surface du calcaire et un dégagement très paresseux de bulles d'acide carbonique.

L'analyse a montré dans cette sorte de croûte, la présence de l'alumine, de la chaux, de l'acide sulfurique et de l'eau, constituant plusieurs composés distincts les uns des autres.

Au microscope on remarque une matière amorphe d'un blanc grisâtre. Une lessive de potasse étendue et froide la dissout. On peut la regarder comme devant contenir de l'hydrate d'alumine ; mais sa dissolution a toujours donné la réaction de l'acide sulfurique, comme si la croûte qui recouvrait le calcaire renfermait un sous-sulfate aluminique.

Avec cette matière amorphe, se montrent d'innombrables petits cristaux aciculaires, très actifs sur la lumière polarisée. Leur forme, leurs propriétés optiques, comme les essais chimiques, les font reconnaître comme du gypse, ayant exactement la même allure que les petits cristaux de la pierre à plâtre saccharoïde des environs de Paris.

Leur grosseur est en moyenne de $0^{mm},01$ ; ils sont souvent 6 ou 7 fois aussi longs.

Enfin, on est frappé de la présence, au milieu de ces aiguilles gypseuses, de grains extrêmement limpides et éclatants, relativement volumineux.

Certains d'entre eux atteignent $0^{mm},1$ et sont sensiblement sphériques ou ellipsoïdaux. On constate qu'ils renferment un grand nombre d'aiguilles gypseuses englobées dans leur intérieur et qui apparaissent surtout, entre les nicols, au milieu de leur substance, qui est inactive à la lumière polarisée.

Des boules de ce genre sont accolées entre elles par des sortes de goulots ou de pédoncules, qui leur donnent un aspect très bizarre.

En poursuivant l'examen de ces corps singuliers, on en voit dont le pourtour, au lieu d'être franchement courbe, prend des angles et devient polygonal, et l'on ne tarde pas à découvrir parmi eux de véritables cristaux.

Parfois, ceux-ci sont d'une netteté, d'une régularité et d'une complication merveilleuses.

Tous dérivent de l'octaèdre régulier et donnent à l'esprit l'idée de diamants microscopiques.

Les octaèdres simples sont fort rares, la modification dite *triforme* s'y est rencontrée plusieurs fois, et l'auteur y a même noté un cristal à 50 faces qui n'en est qu'une complication.

C'est un octaèdre dont les faces *p* sont représentées par 8 hexagones dont les arêtes *b* sont modifiées par 3 facettes et dont les angles *a* sont remplacés par 6 troncatures consistant en polygones à 16 côtés.

Malgré la grande durée de l'expérience, les cristaux ainsi préparés étaient fort peu abondants et on a pu en faire qu'une analyse qualitative.

Ils sont immédiatement solubles dans l'eau bouillante et plus lentement dans l'eau froide. L'alcool ne les altère pas sensiblement et on s'est servi de ce véhicule dans les observations microscopiques.

Des essais y ont montré clairement la présence de l'acide sulfurique, de l'alumine et de la chaux; peut-être pourrait-on les considérer comme une sorte d'*alun* dont la formule reste à déterminer et qui cristallise dans les formes analogues à celles des aluns proprement dits.

On peut remarquer que cette expérience, où le sulfate d'alumine a été substitué au chlorure d'aluminium, ouvre un aperçu relativement à l'origine du gypse.

La présence simultanée du sulfate d'alumine (*websterite*) et du sulfate de chaux (*gypse*) dans certains gisements, tels que ceux de l'argile plastique de la région parisienne, pourrait même lui donner une certaine importance ; aussi l'auteur l'a-t-il soumise à un examen spécial.

Si l'on se reporte aux gisements dont il est question, par exemple à Auteuil ou à Vaugirard, on est frappé de la présence de très beaux cristaux de gypse, de la forme dite trapézienne de Hauy.

Ces cristaux, beaucoup plus nets que tous ceux des couches de pierre à plâtre, témoignent évidemment d'un mode de formation tout différent.

Il fallait voir si le mode opératoire indiqué tout à l'heure ne pouvait pas s'appliquer nettement à leur histoire, c'est-à-dire si on

ne pouvait pas les rattacher aux faits si importants de précipitation réalisés par les roches calcaires.

Ayant abandonné pendant plusieurs mois des fragments de marbre blanc dans des dissolutions variées de sulfate de fer, M. Stanislas Meunier a vu, sur plusieurs d'entre eux, se former des cristaux de gypse présentant la forme et le groupement en rosettes si fréquent dans les fausses glaises parisiennes. Beaucoup d'entre d'elles, malgré l'exiguïté des récipients, ont atteint plusieurs millimètres de longueur.

L'intérêt de cette reproduction réside surtout dans la réunion. au sein des fausses glaises, avec les cristaux gypseux, des corps mis en présence dans l'expérience et de la substance qu'elle a secondairement produit.

Le sulfate de fer y abonde en effet, résultant de l'oxydation de la pyrite et se montre en maints endroits, sur les fronts de taille, à l'état d'*apatélite.*

Le calcaire n'y manque pas non plus, en plaquettes plus ou moins épaisses et parfois strontianifères.

D'un autre côté, avec le gypse, se montre le carbonate de fer ou *sidérose,* résidu de la réaction, tantôt terreux, tantôt globuliforme et dont l'abondance avait frappé Ch. d'Orbigny, il a plus de cinquante ans.

Cette réaction se rattache directement à la précédente, et dans la nature elles se sont fréquemment faites ensemble, comme en témoigne, par exemple, le voisinage réciproque de la bauxite de l'Aude et des plâtrières de Cazouls, ainsi que le mélange de la bauxite, à Pokrowskeïé, en Russie, avec le gypse et le calcaire.

Becquerel a montré que le sulfate de cuivre en solution aqueuse attaque le calcaire et y développe de la malachite ou carbonate de cuivre. En laissant longtemps l'expérience à elle-même, on voit se faire un dépôt terreux de sulfate de chaux et le marbre se hérisse de très nombreuses aiguilles limpides de gypse parfaitement cristallisées.

Si, comme l'a fait aussi cet expérimentateur, on plonge un morceau de calcaire grossier poreux dans une solution de nitrate de cuivre, il se forme d'abord un dépôt de sous-nitrate de cuivre en cristaux aciculaires, tandis qu'il se dissout du nitrate de chaux

et qu'il se dégage de l'acide carbonique. En prenant ce morceau calcaire et le mettant dans une dissolution de bicarbonate de soude, on voit, après quelques heures, les cristaux prendre d'abord une teinte bleue, puis devenir vert foncé. On a obtenu alors du carbonate tribasique de cuivre ou malachite (2 CuO,$CO^2$ + 2 HO). Si on laisse l'action se prolonger dans le bicarbonate de soude, il se forme un double carbonate de soude et de cuivre de couleur bleue. On transforme ce double carbonate en malachite par une nouvelle immersion dans le nitrate de cuivre.

En immergeant très longtemps des morceaux de marbre blanc dans la solution aqueuse de chlorure de nickel, M. Stanislas Meunier a déterminé à leur surface le dépôt d'une incrustation vert clair.

Un fragment de dolomie du Saint-Gothard, abandonné pendant plusieurs mois par M. Stanislas Meunier dans les solutions aqueuses de sulfate de fer, a précipité de la limonite. Le liquide contenait, outre du sulfate de chaux, une très forte proportion de sulfate de magnésie.

L'auteur, en substituant la giobertite à la dolomie, a obtenu du sulfate de magnésie pur.

En poursuivant l'étude des réactions qui se développent au contact de solution métalliques et de fragments de carbonate de chaux, on explique un grand nombre de synthèses minéralogiques. Le ruissellement sur des roches calcaires de maints produits dérivés des gîtes métallifères réalise à chaque instant, dans la nature, des conditions analogues et donne aux produits artificiellement obtenus une signification géologique qui en augmente très évidemment l'intérêt. C'est ainsi que le mode opératoire dont il s'agit paraît, comme on vient de le voir, avoir jeté du jour sur l'histoire des amas de limonite et sur ceux de bauxite en même temps que sur l'origine du gypse dans certaines de ses situations stratigraphiques.

A la même série appartient sans doute la production des variétés d'oxyde hydraté de manganèse qui, sous la forme de dendrites ou sous celle d'enduits continus, dont le type est le wad des mers profondes, se rencontrent dans un si grand nombre de conditions qu'on pouvait ne pas prévoir les particularités qui la concernent.

Tandis qu'en effet l'immersion du calcaire dans la solution aqueuse du sulfate de fer détermine très rapidement le dépôt de l'hydrate ferrique ou limonite, rien de comparable n'est la conséquence du contact avec le carbonate de chaux, des solutions de sulfate de manganèse ; on peut laisser les choses à elles-mêmes pendant des semaines et des mois sans que la moindre trace d'acerdèse ou d'un produit analogue se manifeste.

La clé de cette singularité parut devoir être fournie avant tout par l'analyse de la matière noire constitutive des dendrites, et l'auteur s'aperçut que très peu de recherches ont été faites dans ce sens. Il choisit des dendrites de manganèse, très noires et se montrant à la loupe, constituées par la réunion de particules anguleuses, qui sont très vraisemblablement des cristaux juxtaposés en séries linéaires. Il est souvent difficile d'isoler exactement la matière noire des particules provenant de la roche qui supporte les dendrites et dont on les sépare avec une pointe dure; toutefois, il est facile de tenir compte de ces impuretés et d'en faire abstraction dans le calcul des analyses.

Ceci posé, un premier fait est remarquable ; c'est qu'aucune des dendrites examinées ne consistait exclusivement en hydrate de manganèse ; constamment le fer y était intimement associé et en proportion très notable.

Voici quelques chiffres[1] :

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Oxyde de Manganèse ($Mn^2O^3$) . . . . | 77.2 | 76.3 | 75.9 | 75.2 |
| Oxyde de fer ($Fe^2O^3$). . . . . . . . | 4.7 | 6.3 | 7.9 | 7.8 |
| Eau. . . . . . . . . . . . . . . . | 18.1 | 16.4 | 16.2 | 17.0 |

I, Dendrite sur les marnes à fers de lance de Pantin (Seine).

II, Dendrite sur le grès calcarifère d'Orsay (Seine-et-Oise).

III, Dendrite des calcaires compacts des caillasses d'Issy (Seine).

IV, Dendrite sur le calcaire jurassique de Lussac-les-Châteaux (Vienne).

Dans plusieurs cas, les dendrites noires sont associées à des bariolures ocreuses plus ou moins foncées, trahissant la présense

[1] On remarquera l'analogie de ces résultats avec ceux que Berthier a obtenus dans l'analyse de la groroïlite. M. G. di Boccard a récemment trouvé dans une dendrite d'un trachyte de Monte-Merlo : $Mn^2O^3$ 75,51, $Fe^2O^3$ 6,80, Ho 17,69. (*Rivista di Mineralogia e cristallografia italiana,* mars 1889.)

du fer et c'est en conséquense de ces observations que l'auteur recommença ces expériences, en remplaçant la solution de sulfate pure de manganèse par une liqueur où ce sel fut mélangé à une proportion plus ou moins grande de sulfate de fer.

Dès ce moment le manganèse cessa de se refuser aux précipitations et des enduits noirs s'associèrent de façon variée aux dépôts ocreux déterminés par le calcaire. Un grand nombre d'essais ont été faits parallèlement sur du marbre de Carrare, de la pierre lithographique de Solenhofen et du calcaire grossier de Puteaux, près Paris, avec des mélanges en proportions variées de sulfate de manganèse et de sulfate de fer. Il suffit de très petites quantités de sulfate de fer pour déterminer la précipitation de l'hydrate noir de manganèse.

Celui-ci, tout en contenant d'une manière nécessaire une petite quantité de fer intimement combiné avec lui, se sépare des dépôts ocreux, soit en grains plus ou moins cristallins à leur contact, soit sur des parties de la pierre calcaire qui ne s'est pas rubéfiée. Un fragment de marbre étant placé dans une conserve de verre au sein de la solution saline, on voit généralement la limonite se déposer sur la pierre et l'acerdèse dessous, sauf dans les points où le contact est trop intime avec la paroi de verre. Dans d'autres cas, on verra la limonite prendre encore la situation supérieure et la matière noire se déposer le long des cassures plus ou moins verticales qui limitent l'échantillon.

Cette matière noire, très adhérente à la roche, manifeste ordinairement l'allure observée pour les dendrites naturelles; son dépôt, commencé en certains points d'élection, irradie autour d'eux avec un développement inégal dans les différentes directions. Il s'étale sous la forme de taches, très variables dans leurs contours et plus d'une fois disposées en arborisations rappelant de très près les modèles que l'on se proposait d'imiter.

Volontiers, les dendrites artificielles se propagent dans les fissures des roches, pourvu que ces solutions de continuité ne soient pas trop étroites, et la forme des taches noires est alors la même sur les deux parois qui se regardaient; dispositions souvent réalisées à la superficie des blocs de roches. On conserve à cet égard des échantillons très nets. Enfin, il est possible de cimenter de la

même façon des sables quartzeux mélangé de petits grains calcaires.

Il eut été intéressant d'analyser chimiquement le manganèse hydraté qui résulte des expériences qui viennent d'être décrites et de voir si la proportion de la limonite y est comparable à celle des minéraux spontanés, mais la quantité de matière réunie, tout en permettant de reconnaître le fer avec certitude, ne se prêtait pas à un dosage.

Quoi qu'il en soit, les faits qui précèdent, outre le bénéfice d'une nouvelle synthèse, paraissent procurer une notion intéressante en ce qui concerne une sorte d'entraînement par le fer du manganèse inerte quand il est seul en présence du carbonate de chaux. C'est comme si la couperose verte en s'oxydant rompait un équilibre préexistant et mettait en train une combinaison à laquelle elle ne prend pas part; il ne faut pas oublier non plus que le fer apparaît comme un élément non seulement constant, mais essentiel des dendrites de manganèse.

L'auteur a obtenu, outre les dendrites, des dépôts noirs continus, comparable au wad, et on peut penser que dans les abîmes sous-marins les réactions dont on vient de parler, interviennent encore. Il importe d'ailleurs d'ajouter à ce sujet qu'on ne saurait remplacer dans l'expérience les sulfates métalliques par les chlorures correspondants : aucune trace d'acedèse n'a pu ainsi être précipitée.

Une véritable synthèse du pétrole volcanique et des composés analogues a été réalisée par S. Cloëz.

Ce savant chimiste a montré en effet que pendant la dissolution de la fonte de fer par les hydracides, il se produit des carbures d'hydrogène, ayant avec le pétrole de la nature les plus intimes analogies [1].

Le traitement d'une fonte blanche, contenant 0,04 de carbone combiné et environ 0,006 de manganèse, par de l'acide chlorhydrique aqueuse d'une densité égale à 1,12, donne lieu à la formation de produits hydrocarbonés gazeux et liquides homologues de l'éthylène, absorbables par le brome et pouvant se combiner facile-

[1] *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1003, et t. LXXXVI, p. 1248.

ment aussi avec l'acide chlorhydrique ; on obtient en outre, dans ce traitement, des composés forméniques insolubles dans l'acide sulfurique et inattaquables par cet acide.

Allant plus loin, Cloëz a reconnu que si l'on traite par l'eau de la fonte de manganèse, il se produit, outre l'hydrogène, des gouttelettes que l'on peut condenser et recueillir. On constate de plus que le gaz formé brûle avec une flamme blanche éclairante, preuve évidente de la présence dans ce gaz d'une matière hydrocarbonée volatile.

« En résumé, dit l'auteur, mes nouvelles expériences démontrent que l'eau seule, en agissant à chaud sur un alliage de manganèse et de fer, cède son oxygène aux métaux pour former d'abord des protoxydes qui passent ultérieurement, par l'action de l'air, à un degré supérieur d'oxydation. Quant à l'hydrogène, une partie se dégage à l'état de liberté, le reste se combine avec le carbone pour produire des hydrocarbures analogues à ceux qu'on trouve dans le sol et qu'on exploite sous le nom de pétrole. »

Ces faits, rapprochés du gisement infra-granitique de la fonte dont les basaltes d'Ovifak (Groënland) ont apporté accidentellement des spécimens à la surface, peuvent fournir la base d'une théorie complète de l'origine des carbures d'hydrogène de la nature et de l'acide carbonique[1].

Il est important de rattacher à ces mêmes résultats la synthèse, certainement réalisée par cette voie dans la nature, de l'acide carbonique et de l'eau qui sont les produits ultimes de la combustion des carbures précédemment indiqués.

## § VII. — INTERVENTION DE L'ÉLECTRICITÉ

On doit à Becquerel une méthode d'autant plus remarquable qu'à l'intérêt de procurer de nombreuses synthèses, elle joint des caractères analogues à ceux des réactions naturelles. Elle consiste à soumettre à l'action continue d'un courant électrique des substances insolubles et à faire intervenir le temps dans les réactions.

[1] Stanislas Meunier, *Comptes rendus* du 26 novembre 1883.

Dans beaucoup de cas où l'on n'observe aucun effet immédiatement appréciable, l'action de l'électricité continuée sans interruption pendant des mois, et même des années, permet d'obtenir des composés cristallisés semblables à ceux que l'on rencontre dans la nature.

L'appareil le plus simple consiste en un tube fermé par un bout ou une éprouvette[1] ; on introduit au fond du bioxyde noir de cuivre, on verse ensuite une dissolution de nitrate de cuivre et l'on plonge dans la solution qui est au fond du vase, une lame de cuivre; puis on ferme le tube hermétiquement. Au bout de quelques jours, on aperçoit, sur la partie de la lame qui n'est pas en contact avec l'oxyde, de petits cristaux octaédriques rouges de protoxyde de cuivre. Ces cristaux augmentent de volume et peuvent atteindre au bout de quelques temps 1 à 2 millimètres de côté. Outre les cristaux, il se dépose sur la lame du cuivre métallique cristallisé en octaèdres. Quelquefois aussi avant l'apparition du protoxyde on voit des points noirs de bioxyde anhydre. A mesure que se produisent ces dépôts, la dissolution se décolore et elle finit par ne plus contenir que du nitrate d'ammoniaque, qui se sépare parfois de la lame en aiguilles cristallines.

« Il convient, dit M. H. Becquerel, d'entrer dans quelques détails sur le mécanisme probable de ces transformations successives. Lorsqu'une solution de nitrate de cuivre est en contact avec le bioxyde de cuivre, celui-ci se change en sous-nitrate et la portion de liquide en contact avec l'oxyde devient de moins en moins saturée. On a donc deux dissolutions inégalement saturées en présence et contenant une lame de cuivre; il se produit un courant électrique qui, en vertu de la lenteur des réactions, peut durer plusieurs années. Le bout de la lame en contact avec le bioxyde est le pôle positif et la portion de la lame en contact avec la solution supérieure, le pôle négatif. Or, comme le courant ne peut avoir qu'une faible intensité, surtout en commençant, il ne décompose qu'en partie le nitrate de cuivre, il se dépose du protoxyde de cuivre sur la partie négative de la lame; les éléments de l'acide

[1] D'après la description donnée par M. HENRI BECQUEREL, *Encyclopédie chimique*, t. I, Introduction, 2e fasc., p. 507, 1882.

nitrique et les éléments de l'eau qui est décomposée par le courant, donnent de l'ammoniaque qui, avec l'acide nitrique non décomposé, donne du nitrate d'ammoniaque. Dans les premiers instants de l'opération, la différence de densité des dissolutions est très petite; c'est alors qu'on voit apparaître quelquefois du bioxyde sur la lame de cuivre. Si l'intensité du courant est plus grande, on voit se former le protoxyde de cuivre; enfin lorsque le liquide qui mouille le bioxyde de cuivre n'est plus que de l'eau, le courant possède sa plus grande intensité et il se dépose des cristaux de cuivre métallique. On voit donc que cette méthode donne des produits différents, par cela même que l'intensité du courant électrique développée varie insensiblement sans qu'on ait besoin d'avoir recours à des appareils particuliers. On peut prouver de diverses manières que, dans cette série d'opérations, il n'y a aucun dégagement de gaz. Le procédé le plus simple est de fermer les tubes à la lampe; après les diverses réactions la pression intérieure n'a pas augmenté. »

Lorsqu'on opère à 100° après avoir supprimé le bioxyde et surtout si on substitue à la lame de cuivre une couple platine-cuivre, il se produit des cristaux très nets de protoxyde de cuivre.

C'est en 1866 que Becquerel observa d'abord les phénomènes qu'il a réunis plus tard sous le nom d'électro-capillaires. Comme nous l'avons vu dans un paragraphe antérieur, il versait dans un tube à essai préalablement fêlé, une dissolution de nitrate de cuivre, puis lep longeait dans une solution aqueuse de monosulfure de sodium, de façon que les liquides interne et externe atteignissent sensiblement le même niveau. Bientôt, ainsi qu'on l'a vu plus haut, se manifeste sur les parois de la fissure un dépôt de cuivre métallique qui s'étend peu à peu sur le tube.

Ce résultat, si différent du précipité noir qui détermine l'addition d'un sulfure alcalin dans la solution métallique, était bien faite pour fixer l'attention; M. H. Becquerel en donne une théorie[1] qu'il est intéressant de lui emprunter.

« Revenons, dit-il, à l'expérience citée plus haut. Prenons un

[1] *Encyclopédie chimique*, t. I, p. 520.

tube fêlé contenant une dissolution de nitrate de cuivre et plongeant dans une dissolution de monosulfure de sodium. Si l'on plonge dans chacune des dissolutions un fil de platine et qu'on mette ceux-ci en relation avec les extrémités d'un galvanomètre on observe un courant continu. Ce courant électrique est dû à la réaction mutuelle des deux solutions en contact dans la fissure du tube. L'appareil constitue une pile à deux liquides dans laquelle la fissure remplace le vase poreux dont on se sert habituellement; seulement en raison de la très faible section de la fente, cette pile a une résistance intérieure très considérable. »

Parmi les différents dispositifs employés par Becquerel pour employer l'électricité à la synthèse minéralogique, le suivant a produit des résultats intéressants : Au fond d'un tube en U, on a introduit du kaolin, rendu conducteur par l'interposition d'un liquide. De chaque côté de cette cloison perméable, on met un petit tampon de coton pour empêcher la poussière minérale de se délayer, puis on remplit les branches du tube courbé, l'une avec une dissolution métallique, l'autre avec une dissolution saline ; chaque branche reçoit une lame de métal convenablement choisi pour chaque cas, et ces deux lames réunies par un conducteur complètent une véritable pile à deux liquides dont le courant peut rester constant pendant une longue durée. Une autre disposition, plus simple encore, consiste à plonger dans une dissolution saline deux métaux inégalement altérables, par exemple, une lame métallique autour de laquelle est enroulé un fil de platine ou un fil de cuivre.

Les résultats obtenus sont nombreux :

Dans une dissolution de protoxyde de plomb ou de potasse renfermant de la silice, on plonge une couple plomb-cuivre disposé comme il vient d'être dit. Le plomb s'altère lentement, le protoxyde de plomb se dissout d'abord et lorsque la dissolution est saturée il se dépose sur le plomb des cristaux d'oxyde de plomb anhydre[1], c'est-à-dire correspondant à l'espèce massicot ou litharge de la nature.

La même méthode permet de former les hydrates de peroxyde

[1] HENRI BECQUEREL, *Encyclopédie chimique*, t. I, Introduction, 2e fasc., p. 510, 1882.

de manganèse (acerdèse) et de fer (limonite). Pour ce dernier corps, on fait usage d'une dissolution ammoniacale de protoxyde de fer, le peroxyde formé ne pouvant être mis en présence d'une dissolution acide sans se combiner avec l'acide.

Lorsqu'on plonge dans de l'acide chlorhydrique et hors du contact de l'air, une lame d'argent, le métal n'est pas sensiblement attaqué; mais, si l'on vient à mettre la lame d'argent en contact avec un corps bon conducteur, tel que le charbon, le courant électrique très faible qui prend naissance, détermine l'attaque du métal et la cristallisation d'octaèdres de chlorure d'argent ou kérargyre.

En essayant d'obtenir électrolytiquement la silice, Becquerel a formé des hydrophanes artificielles dont les propriétés sont intéressantes. On obtient des hydrates de silice de la manière suivante : on prend une dissolution parfaitement saturée de silice dans la potasse, exempte de sesquicarbonates et marquant 30° à l'aréomètre. Cette dissolution peut être soumise directement aux opérations électro-chimiques ou être préalablement étendue d'eau ; les produits obtenus présentent un état moléculaire variable avec la concentration des dissolutions. On décompose ces dissolutions avec une pile à sulfate de cuivre ; l'électrode négative est formée d'une lame de platine plongeant dans un vase poreux plein de la dissolution à étudier. Ce vase plonge lui-même dans un autre contenant la même dissolution et où vient aboutir un fil de platine qui forme l'électrode positive. Le vase poreux a pour but de retenir la potasse qui se rend au pôle négatif et de l'empêcher d'attaquer la silice qui se dépose au pôle positif. Avec dix couples à sulfate de cuivre, la silice se dépose lentement sur le fil positif en couches concentriques translucides. Si l'on prend une dissolution marquant 12° aérométriques, l'action est rapide ; en deux heures le nodule de silice peut atteindre un centimètre de diamètre, c'est une masse transparente et opaline. En deux jours on a obtenu des nodules de la grosseur d'un œuf de poule. Avec quarante couples, la silice est plus compacte et moins transparente. En soumettant à l'expérience des dissolutions d'un degré supérieur à 30°, la décomposition est plus lente, la silice devient plus dense et perd l'aspect opalin.

En prenant pour électrode positive un fil d'aluminium, et pour électrode négative une lame de platine, la décomposition du silicate de potasse a donné un hydrate d'alumine mélangé de silice. Cet hydrate raye le quartz ; sa composition se rapproche de celle du diaspore, $Al^2 O^3$, $HO$, mais il n'est pas cristallisé.

Le soufre cristallisé, semblable au soufre natif a été obtenu par Becquerel dans des appareils formés suivant les mêmes principes que les précédents. On remplit deux bocaux l'un d'une dissolution de sulfate de cuivre, l'autre d'une solution alcoolique de sulfo-carbonate de potasse, puis on établit la communication entre les deux liquides, d'une part avec un tube de verre rempli d'argile humectée d'une solution de nitrate de potasse, et de l'autre avec un arc métallique composé de deux lames, l'une de cuivre plongeant dans le sulfate de cuivre, l'autre de plomb dans le sulfo-carbonate. Le sulfate de cuivre est décomposé, il se forme divers produits, entre autres du soufre, qui cristallise en octaèdres sur la lame de plomb.

---

## RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Si l'on rapproche les faits exposés dans le troisième Livre de cet ouvrage, on reconnaît que le nombre des espèces minérales dès aujourd'hui reproduites est extrêmement considérable et que les synthèses réalisées concernent les catégories les plus diverses de minéraux. S'il y a encore, et en grand nombre, des lacunes dans la longue série de nos conquêtes, il faut citer, en compensation, le fait très fréquent de succès multiples à l'égard d'une même espèce. Parmi ceux-ci beaucoup procurent le résultat recherché dans des conditions que la nature ne semble pas avoir réalisées et si la géologie n'y trouve pas de profit direct, nous savons déjà que la minéralogie en retire des bénéfices considérables en même temps que la chimie.

Malgré leur extrême diversité, les méthodes de synthèse obéissent à des lois qui peuvent facilement ressortir de l'ordre même que nous avons adopté pour les décrire, et il paraît intéressant de donner à leur classification une forme synoptique qui permette toutes les comparaisons et qui fasse même espérer de mettre le doigt sur des directions de recherches qui n'ont pas suffisamment fixé l'attention.

Dans l'essai dont il s'agit, nous représenterons le corps désiré, c'est-à-dire le minéral qu'on cherche à reproduire par un signe conventionnel qui, ayant le faciès algébrique, sera commode pour le raisonnement. En somme c'est bien l'$x$ ou l'inconnu du problème.

Toutefois ce n'est pas par $x$ que nous le représenterons. Il peut suivant les cas être simple ou composé et nous exprimerons cette condition par un signe unique mais dédoublable, par exemple par la lettre composée Æ, dans laquelle les deux éléments peuvent être identiques entre eux ou différents.

Ceci posé voyons les conditions principales dans lesquelles Æ peut être obtenu : ce sera la justification des divisions en chapitres adoptées dans les pages qui précèdent.

1° L'espèce minérale étant aussi bien définie par sa forme cristalline que par sa composition chimique, on pourra avoir simplement à transformer le corps Æ amorphe en substance cristalline. Les méthodes propres à fournir ce résultat ont été désignées sous le nom de *simple cristallisation.* Parfois un minéralisateur interviendra utilement, mais sans persister dans le produit obtenu.

2° Dans bien des circonstances, le corps à produire est engagé dans une combinaison plus ou moins complexe ÆB qui pourra être défaite en ses éléments. Ainsi, sous l'action de la chaleur seule, la pyrite de fer $Fe\ S^2$ (ou $Fe^7\ S^{14}$) deviendra de la pyrrhotine $Fe^7\ S^8$ avec élimination de 6 équivalents de soufre. De même, sous l'influence du courant électrique, l'or quittera le chlore du chlorure d'or et apparaîtra avec tous ses caractères minéralogiques.

Nous pouvons symboliser ce groupe de réactions par cette équation :

$$ÆB = Æ + B.$$

Æ pouvant être simple (or) ou composé (pyrrhotine) et B représentant le chlore ou l'excès de soufre éliminés. C'est la méthode que nous avons désignée sous le nom de *simple décomposition.*

3° Pour les minéraux composés, ils peuvent résulter, par une circonstance inverse de la précédente, de la combinaison pure et simple de leurs éléments. Ainsi nous faisons fondre de la silice (A) avec de la magnésie (E) et nous obtenons immédiatement du péridot ou du pyroxène (Æ) :

$$A + E = Æ.$$

C'est ce type de réactions qui a été décrit dans les différentes *méthodes de conjugaison.*

Remarquons que les cas 2° et 3° ont ceci de commun : qu'ils sont relatifs à des *réactions binaires* et à ce titre font ensemble un seul et même tout. C'est un point utile à noter pour bien comprendre la caractéristique essentielle du groupe auquel nous arrivons.

4° Nous avons donné à celui-ci le nom de *méthode de précipitation;* il comprend toutes les *réactions ternaires* et concerne, sans qu'il soit utile de les séparer strictement, deux cas qui correspondent (avec une circonstance nouvelle) aux 2° et 3° indiqués tout à l'heure. Tantôt il s'agira, à l'aide d'un réactif C, d'extraire Æ (simple ou composé) d'une combinaison ÆB où il est engagé, — tantôt de le former par l'union de A et de E dont l'un des deux sera préalablement combiné avec un autre corps B.

Dans un cas, nous aurons les trois corps Æ, B et C à considérer; dans l'autre cas, les trois corps A, E et B. Des exemples ici sont utiles :

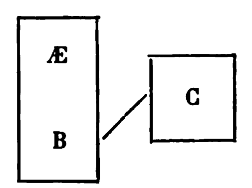
*a.* Faisons dissoudre du gypse ($CaOSO^3$, 2HO) dans l'acide sulfurique chaud ($SOH^4$), il se déposera de l'anhydrite ($CaO,SO^3$) et le liquide sera constitué par de l'acide sulfurique hydraté ($SO^4H,2HO$), Æ représentant l'anhydrite, B représentant l'eau et C l'acide sulfurique, nous avons :

$$\underbrace{\text{ÆB}}_{\text{Gypse.}} + \underbrace{\text{C}}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{\text{Æ}}_{\text{Anhydrite.}} + \underbrace{\text{BC.}}_{\text{Acide sulfurique hydraté.}}$$

Chauffons de l'oxyde de plomb (PbO) dans une brasque de charbon C, nous aurons du plomb et il se dégagera de l'acide carbonique :

$$\underbrace{\text{ÆB}}_{\text{Oxyde de plomb.}} + \underbrace{\text{C}}_{\text{Charbon.}} = \underbrace{\text{Æ}}_{\text{Plomb.}} + \underbrace{\text{BC.}}_{\text{Acide carbonique.}}$$

On pourrait exprimer ce type par un schéma:



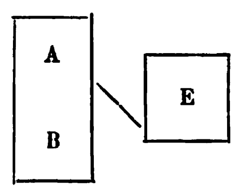

C'est, comme on voit, la reproduction, sauf la complication introduite par l'état de combinaisons antérieures de Æ, du cas décrit plus haut sous le n° 2°.

*b.* Inversement, faisons fondre du silicate de soude (AB) et projetons dans le liquide de la chaux caustique (E), nous produi-

rons de la wollastonite ou bisilicate de chaux Æ avec élimination de soude (B) :

$$AB + E = Æ + B.$$

Ce qui peut être représenté par un schéma de la même façon que le précédent :

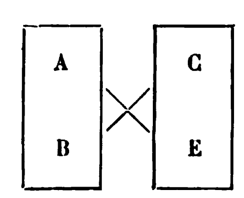



C'est, sauf la complication ternaire, la reproduction du cas 3°, précédemment décrit.

5° Il est enfin une autre condition fréquemment réalisée ; c'est celle où les éléments des corps désirés se trouvent distribués entre deux composés différents capables de réagir l'un sur l'autre. Le sulfate de soude, par exemple, et le nitrate de baryte contiennent chacun un des éléments du sulfate de baryte. Leur mélange développe entre quatre termes, deux acides et deux bases, une double décomposition :

$$AB + EC = Æ + BC.$$

ou :




Les cinq cas qui viennent d'être passés en revue :

Simple cristallisation,
Simple décomposition,
Conjugaison,
Précipitation,
Double décomposition,

se présentent indifféremment, comme on l'a vu, dans les trois domaines parallèles de la voie sèche, de la voie mixte et de la voie humide, et caractérisent un nombre considérable de méthodes distinctes.

# TABLE ALPHABÉTIQUE

# DES NOMS D'AUTEURS

---

# TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

ÉVREUX, IMPRIMERIE DE CHARLES HÉRISSEY

